



JF4/3728

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Yamasoto et al.

U.S. Patent No.: 6,991,095 B1

U.S. Application No.: 10/019,400

Issued: January 31, 2006

Filed: June 30, 2000

Attorney Docket No.: 7388/72545

Customer No.: 42798

SUBMISSION PURSUANT TO 37 C.F.R. §561

Commissioner for Patents
Customer Service Window
Randolph Building
401 Dulany Street
Alexandria, VA 22314

Sir:

Please enter this Submission and attachments in the relevant file for U.S. Patent No. 6,991,095. The documents as enclosed herewith became available after the patent was granted.

1. UP-TO-DATE Functional Packaging Practical Dictionary published by FUJI TECHNO SYSTEM, p. 704-710
2. Toyal Dry, hygroscopic film wrapping film "Toyal Dry" in Packaging Technology published in June, 1996
3. A pamphlet of TOYO Aluminum Co., Ltd. titled as "Hygroscopicity packaging material TOYAL DRY"
4. A book titled as "Practical Knowledge of the Packaging Material," (ver. 2, p. 141), published by To Yo Keizai Shinpo-sha
5. Food Packaging Manual (p. 459-460), published by Aggregate Corporation of Japan Packaging Technology Association
6. JP Laid-Open Patent Publication No. 6-39379 A
7. Large Chemical Dictionary published by Kyoritsu Shuppan Kabushikikaisha, Vol. 9, p. 729-730

8. New Version Inorganic Chemistry, Vol. 1, p. 235-236, published by Sangyo Tosho
9. Inorganic Compound Complex Dictionary published by Kodan-sha, Scientific, p. 1039
10. JP Patent Publication No. 7-96092 A

The Patentee's present submission constitutes neither concession nor admission that any of documents 1-10 are material.

Please note the new address herein below for Patentee's legal representative.

Respectfully submitted,

FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY

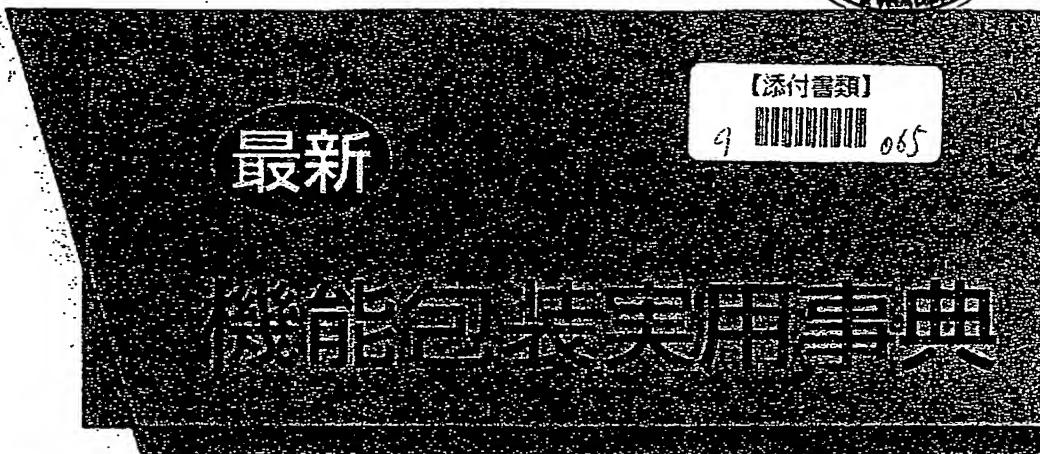
Date: **February 9, 2007**


Kendrew H. Colton
Registration No. 30,368

OFFICIAL CORRESPONDENCE TO
Customer No. 42798
FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY
One Lafayette Centre
1120 20th Street, NW, Suite 750 South
Washington, DC 20036
Tel: 202/419-7000
Fax: 202/419-7007



D1



(1)

編集代表

農林水産省国際農林水産業研究センター
海外情報部国際研究情報官

石谷孝佑

編集委員

中井技術士事務所所長

(元)紙パルプ技術協会主事

三菱化成(株)スチレン企画室次長

(株)東京自動機械製作所企画部長

東洋製罐(株)技術情報室部長

中井英一

野村忠義

平山順一

水口眞一

山口尹通

最新 機能包装实用事典

発 行——1994年8月1日© 初版第1刷発行
定 価——57,000円 (本体: 55,340円 税: 1,660円)
発 行 者——小野 介嗣
発 行 所——株式会社フジ・テクノシステム
東京都文京区本郷二丁目137番8号
電話03(3815)8271 搬替・東京9-38215
方法の如何を問わず、全部もしくは
一部の複写・転載を禁ず。
製 作——山村 秀央
印刷・製本——巴工艺株式会社
Printed in Japan
落丁・乱丁はお取替えいたします。
ISBN4 938555-42-5C 3558 P57000E



吸湿性

まえがき

夏期、高温多湿になるわが国では、その流通商品の多くが、いかにその商品の品質・機能を変化させることなく保持するかのうえで、防湿包装は非常に重要な技術となっている。

さて、防湿包装については、従来、金属缶、ガラス缶、アルミニウム箔および種々のプラスチックを基材とした各種のフィルムなどが用いられ、シリカゲル、生石灰などの包装副資材としての吸湿性固体(乾燥剤)の封入と組み合わせて行われている。

1. 吸湿性プラスチック包材の特性

最近、その乾燥方法の常識を越えた新しい包装資材が加わった。それは、機能性包装材料としての吸湿性プラスチック包材である。吸湿量が大きく、長期にわたって効果が持続する熱可塑性樹脂と吸湿性無機フィラー(食品添加物)との混練物が開発された。

吸湿性ペレット(商品名「エスキッド」)およびその加工品(商品名「ドライキープ」)の特性については以下のようである。

1) 吸湿性ペレットは、標準的には約30%の吸湿性無機フィラーを含んでおり、その包材は包材中の吸湿性無機フィラーと同じ重量だけの水分を吸湿する(図1)。フィルム、シートなど種々の成形品(写真1)は高い吸湿力をもっており、保水力にも優れ、吸湿による水滴の発生や液化現象を起こさない。また、吸湿性、飛散性もない。吸湿性ペレットを射出成形したプレートおよびTダイ成形したシートについて、湿度の異なる環境下における吸湿率の経時変化を測定

した(図2)。

2) 吸湿性ペレットは、フィルム状、シート状、プレート状など、用途に応じて任意の形状に加工できる。ボトル用プラスチックキャップの内面に吸湿性をもたせることもでき、また多層フィルムに加工した場合、多少の白濁はあるが、透明性は保持されている。

3) フィルムに加工する場合、多層加工、発泡

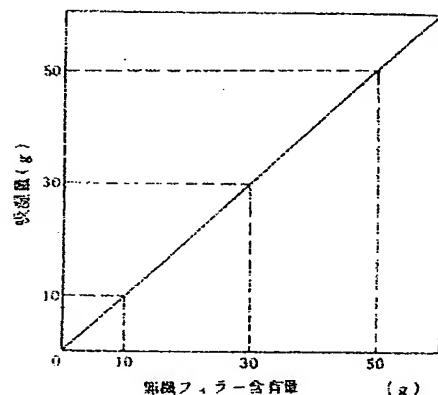


図1 乾燥材成形品の無機フィラー含有量と吸湿量の関係

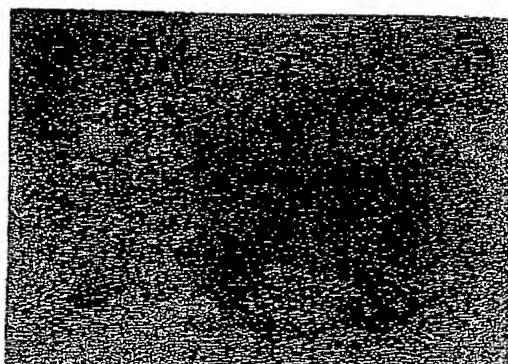
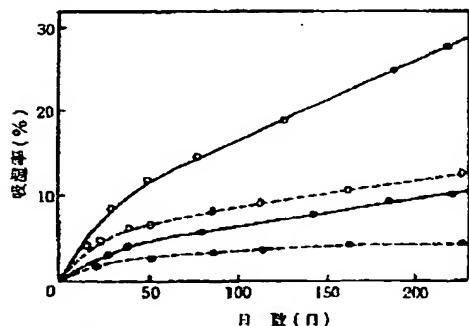
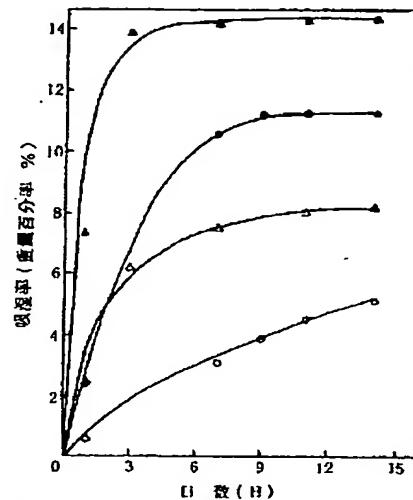


写真1 ドライキープ成形品



形状: 射出成形品 (60×48×2mm)
実験: 銅線フィラー 30% 含有ポリアミド(ナイロン6)
点線: 無機フィラー 33% 含有ポリエチレン
○: RH 75%
●: RH 50%

図2 乾燥材成形品の吸湿率



成形品: インフレーションフィルム
S-PE-30-231 (外層: 高密度ポリエチレン 20 μm / 中層: 無機フィラー 30% 含有ポリエチレン 30 μm / 内層: 低密度ポリエチレン 10%)
F-PE-30-S(B) (外層: 高密度ポリエチレン 50 μm / 中層: 無機フィラー 30% 含有ポリエチレン 50 μm / 内層: 低密度ポリエチレン 10%)
形 状: S-PE-30-231; 5×7cm
F-PE-30-S(B); 8×8cm
○●: F-PE-30-S
△▲: S-PE-30-231
●▲: RH 75%
○△: RH 50%
温 度: 25°C

図3 三層フィルムの吸湿率

加工、着色加工などができる、それ自身のヒートシール性も良好である。水蒸気透過性の低い資材と多層にして、内層に吸湿性をもたせ、外界からの水分を遮断し、内部の乾燥状態を効果的に保つことができる。三層フィルムの吸湿性を図3、構造を図4に示す。

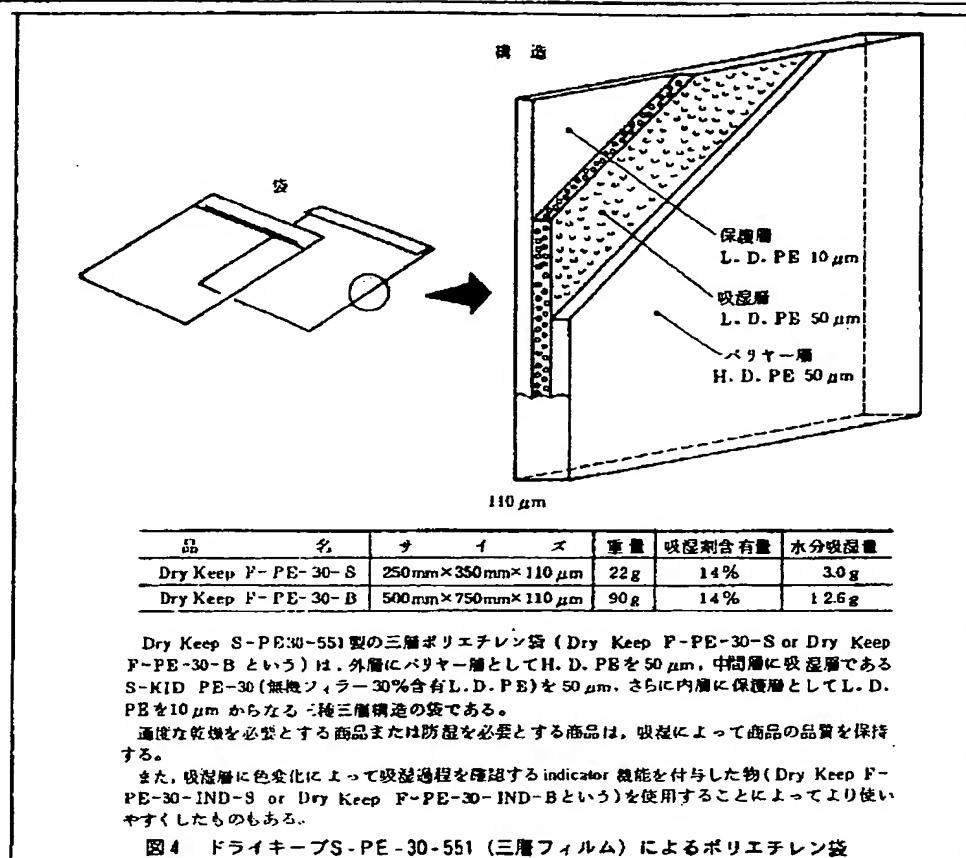
4) 热可塑性樹脂と吸湿性無機フィラーとの割合を必要に応じて変えることができ、包材に対し、使用目的に応じた吸湿力をもたせることができる。また、水蒸気透過性の異なる熱可塑性樹脂を選択することにより、調湿機能を持たせることができ、吸湿性を長時間持続させることもできる。親水性ポリアミド(ナイロン)、エチレン-メチルアクリレート共重合体では、吸湿速度が速くなり、疎水性のポリエチレン、ポリブロビレンでは速くなる(図5)。このようにして、吸湿特性の異なる種々の包材を作ることができる。

5) 篦外部吸収においては良好な結果を得る。エチレン-メチルメタアクリレート共重合体との吸湿性ペレット「エスキッドEMMA-10」から厚さ0.1mmのフィルムを作製し、このフィルムに250~500nmの波長の光を照射し透過率を求めた結果を図6に示す。

6) 吸湿性包材を用いると防湿包装時に乾燥剤別添の必要がなく、包装の機械化により、省力化に大きく貢献できる。また、乾燥剤の飛散、液化による商品の品質劣化、また誤食なども避けられる。

7) 吸湿状態は、インジケーターによる色の変化により確認できる。たとえば、ポリアミド(ナイロン)の場合、吸湿前は濃いグリーンであるが、吸湿中間で薄いグリーン、最終点ではピンクになり、その吸湿効果が色の変化により一目でわかる。フィルムや容器にインジケーター機能をもたせることもできる。

8) 安全面では、食品、添加物などの規格基準(厚生省告示第370号)の合成樹脂製の器具



または容器包装の項による一般規格試験に適合している。

- 9) 吸湿だけでなく、各種気体の透過度を改善することができる。
- 10) 本来の吸湿機能のほか、脱臭、帯電防止、炭酸ガス吸着などの機能を組み合わせることができる。

2. ドライキープの調湿機能

この項では、多々ある機能のうち調湿機能について述べる。

- 1) エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂と平均粒子径例4.59μmの吸湿性無機フィラーで厚さ0.5mmのシートを作製し、別に低密度ポリエチレン樹脂と平均粒子径例8μmのゼオライトおよび低密度ポリエ

チレン樹脂と平均粒子径例200~300メッシュのシリカゲルについても、同様に厚さ2mmのプレートを作製し、別々に0.9Lのガラス製容器に詰め、密封したガラス容器内での吸湿率を比較(図7)した。その結果、従来より乾燥剤として使用されているゼオライト、シリカゲル、塩化カルシウム、生石灰などは、その物理的、化学的性質により吸湿力が強く、密封した容器または袋などに入れると短時間にその内部の水分を限りなく取り続けて湿度ゼロを求める。これは、それぞれの乾燥剤が持つ物理的、化学的性質であり、外部と密封される包装材料などに使用する場合、湿度を一定に保ち、内容物に適度な湿度を保持することはできなかった。すなわち調湿の機能はなかった。しかし、エスキッドEMA-30(吸湿性無

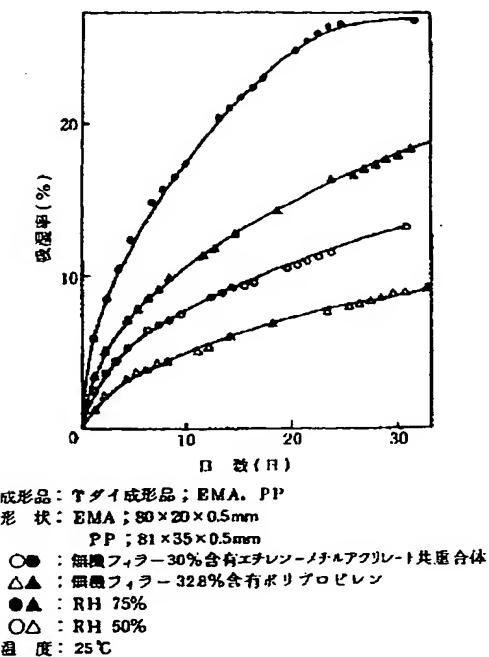


図5 乾燥材成形品の吸湿率

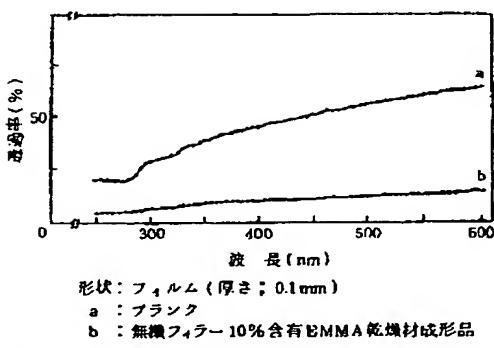


図6 エチレン-メチルメタアクリレート(EMMA)乾燥材成形品の紫外線吸収

機フィラー-30%含有エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂ペレット)にて作製したシートでは、湿度19%に保持することができ、吸湿性無機フィラーを任意の重量比に練り込むことにより、任意の一定湿度に保持することができる調湿の機能を有する。

2) 水蒸気透過性の異なる熱可塑性樹脂を適宜

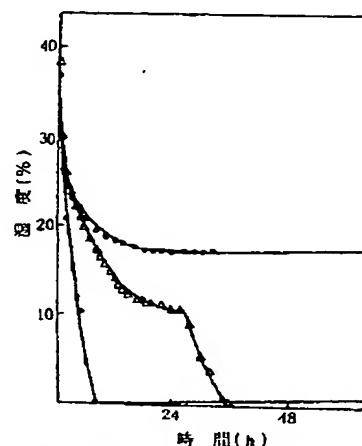


図7 ガラス容器(約0.9L)内における吸湿率と時間の関係

選択することにより、任意の湿度をコントロールすることができる。

エスキッドPE-30(吸湿性無機フィラー30%含有低密度ポリエチレン樹脂ペレット)にて図4のような外層に高密度ポリエチレン樹脂50μm厚、中間層に吸湿性無機フィラー-30%含有低密度ポリエチレン樹脂を50μm厚、そして内層に低密度ポリエチレン樹脂10μm厚のフィルムで作製した袋(ドライキープF-PE-30-Sという)。またエスキッドEMA-30にて図8のような外層に高密度ポリエチレン樹脂50μm厚、中間層に吸湿性無機フィラー-30%含有低密度エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂を50μm厚、そして内層に低密度ポリエチレン樹脂10μm厚にて作製フィルムの外層へ、さらにPET12μm/PE15μm/AL9μm/LDPE15μmからなるフィルムをラミネートしたフィルムで作製した袋

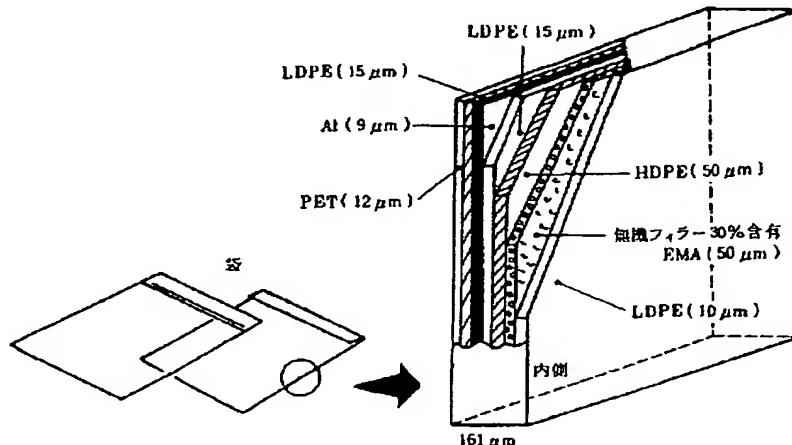


図8 構造

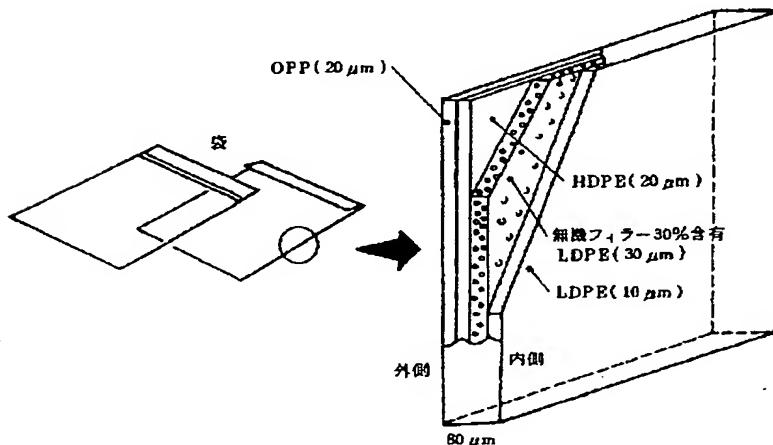
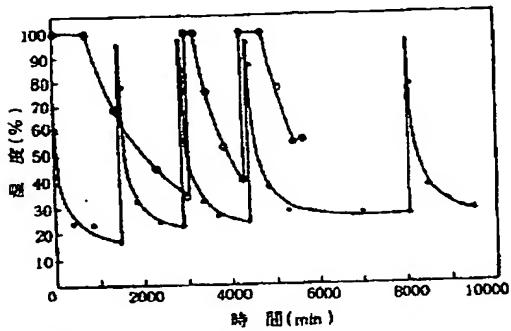


図9 構造

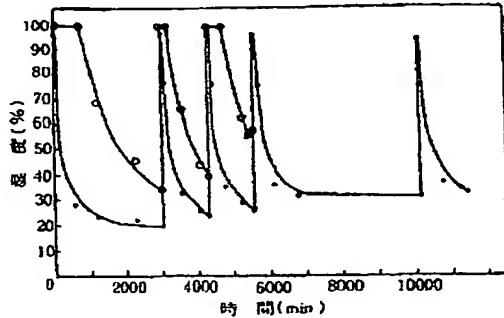
(ドライキープS-EMA-30-551-Alという)。ならびに図9のような外層に高密度ポリエチレン樹脂20μm厚、中間層に吸湿性無機フィラー30%含有低密度ポリエチレン樹脂30μm、そして内層に低密度ポリエチレン樹脂10μmにて作製したフィルムの外層へ、さらに二軸延伸ポリプロピレンフィルムにポリ塩化ビニリデンをコーティングしたフィルム20μmをラミネートしたフィルムを作製した袋(ドライキープS-PE-30-221-OPP)を作製し、それぞれの袋について強制的に袋内の湿度を100

%とし、密封後の湿度変化を市販のポリエチレン製袋およびアルミニウムラミネートポリエチレン製袋を対象として、同試料にて繰り返し測定をした結果を図10~図12に示す。吸湿性無機フィラーを低密度ポリエチレン樹脂に練り込んだものは、エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂に練り込んだものに比べ表1のよう透湿度は低い。そのため、平衡湿度は高く、同じ低密度ポリエチレン樹脂に練り込んだものであっても、層構成の変化によって多少異なった平衡湿度となる。これより、無機



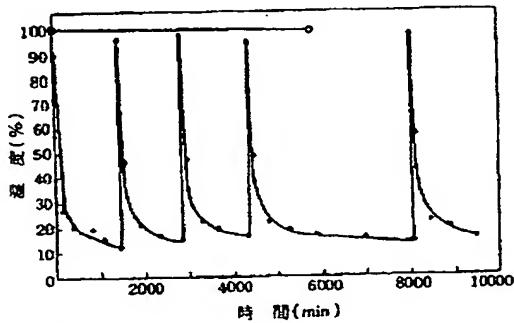
成形品：インフレーション袋
F-PE-30-S (HDPE 50 μm /無機フィラー 30% 含有
LDPE 50 μm /LDPE 10 μm)
形 状: 300 \times 200 \times 0.11 mm
●: F-PE-30-S
○: 対照 (市販の 0.06 mm 厚のポリ袋)
温 度: 25°C

図10 ドライキープF-PE-30-Sの袋内での吸湿
繰返しテスト



成形品: OPPラミネートフィルム
S-PE-30-OPP (OPP 20 μm /HDPE 20 μm /無機
フィラー 30% 含有 LDPE 30 μm /
LDPE 10 μm)
形 状: 300 \times 200 \times 0.08 mm
●: S-PE-30-OPP
○: 対照 (市販の 0.06 mm 厚のポリ袋)
温 度: 25°C

図12 ドライキープS-PE-30-231 OPP吸湿
繰返しテスト



成形品: アルミコートフィルム
S-EMA-30-551-Al (PET 12 μm /LDPE 15 μm /
Al 9 μm /LDPE 15 μm /H
DPE 50 μm /無機フィラー 30
% 含有 EMA 50 μm /LDPE
10 μm)
形 状: 300 \times 200 \times 0.145 mm
●: S-EMA-30-551-Al
○: 対照 (市販のアルミコート)
温 度: 25°C

図11 ドライキープS-EMA-30-551-Al吸湿
繰返しテスト

フィラーはそれ自体がある一定の蒸気圧を示し、外界の水蒸気の分圧と自己の蒸気圧とが平衡になるところまで吸湿を行い、一定の蒸気圧を示すが、熱可塑性樹脂の透湿度によって影響を受けるため、熱可塑性樹脂の種類を変えることによっても異なった

表1 各種ドライキープの透湿度および気体
(酸素、窒素、炭酸ガス) 透過率

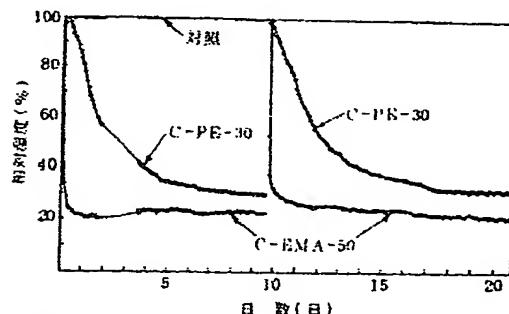
| ドライキープ | 透 湿 度 (g/m ² ・24h) | 気体透過度 (ml/m ² ・24h・atm) | | |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|-----|------|
| | | 酸 素 | 窒 素 | 炭酸ガス |
| S-PE-30-551-T | 2.4 | 540 | 160 | 2400 |
| S-EMA-30-551 | 3.8 | 660 | 260 | 3000 |
| S-PE-30-231-SA | 1.4 | 1以下 | 1.7 | 1以下 |
| S-PE-30-S | 2.6 | — | — | — |
| S-PE-30-231-OPP | 2.4 | 5.4 | 1.3 | 7.8 |

透 湿 度: JIS Z 0208 (防湿包装材料の透湿度試験方法、カーブ法) による。

気体透過度: JIS K 7126 (プラスチックフィルムおよびシートの気体透過度試験方法) による。

値となり、平衡湿度も異なったものとなる。

以上のように、樹脂の種類、吸湿性無機フィラーの量などによって平衡湿度をコントロールでき、調湿機能を付与することができる。また、別にエスキッドPE-30およびエスキッドEMA-50(吸湿性無機フィラー50%含有エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂ペレット)を別々に射出成形機で500ml広口容器の内蓋(ドライキープC-PE-30およびドライキープC-EMA-30という)を作製し、調湿効果とその持続力を比較した結果においてもドライキープの調湿機能の効果がわかる(図13)。



成形品：射出成形品

C-EMA-50 (無機フィラー50%含有エチレン-メチル
アクリレート共重合体)

C-PE-30 (無機フィラー30%含有ポリエチレン)

形 状：500ml 敷育瓶用 (直径：9.2mm, 厚さ：1mm)

○ C-PE-30

● C-EMA-50

△ 対照 (一般品)

温 度：25°C

図13 ドライキープ製中疊性能テスト

以上、プラスチック乾燥材“ドライキープ”について、種々の機能のうち調湿機能について述べてきたとおり、樹脂の種類、フィラーの量などを変えることによって包材自体が調湿材として働き、適当な湿度を保つ極めて合理的な種々の成形品を得ることができ、食品、医薬品をはじめ多くの分野への期待が広がっている。

あとがき

ここに、機能性包材として吸湿性プラスチック乾燥材が開発されたことにより、今までの防湿資材による問題点の多くが解決し、商品の湿度保護のみならず実装機による合理化にと幅広い展開、用途が広がる。

たとえば、スナック菓子、煎餅、乾燥麺類、お茶、海苔など、多くの乾燥食品を対象とする包装の吸湿性シーラントとして、種々の構成のラミネートフィルムに用いることができる。開封しても急速に水分を吸わないで、リクローザブルパウチに応用した場合、再び封をすると、一度吸湿

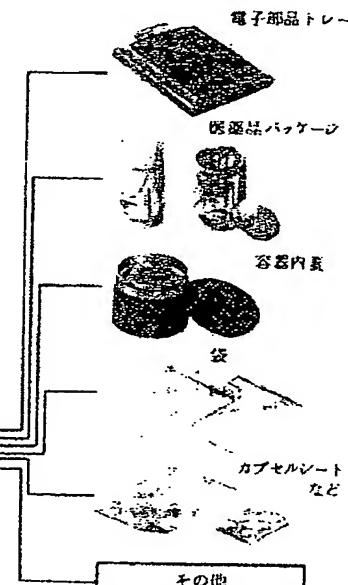
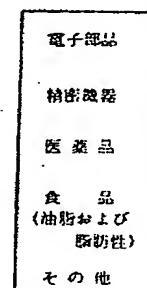


図14 ドライキープ成形例

した食品でも、元の乾燥状態に戻るという機能が期待できる。

その他、帯電防止性、遮光性を兼ね備えた一体成形品、多層パッケージ、発泡加工品、ラミネート加工品、多層フィルム、また一般分野では押入れ、タンスなどの除湿、美術品、書籍などの保管など応用範囲は広い。

その考えられる応用範囲例は以下のようになる(図14)。

電子部品：IC/LSI用トレー、マガジンラック、テープ/リール、クリーンルームの除湿

精密機械：ビデオテープ、CDプレーヤー、カメラ、顕微鏡などのレンズの保管

医薬品：ストリップ包装(S.T.P)、アルミニウム箔ラミネート包装、ブロー成形品、

射出成形品(容器、内蓋)、レトルトなど

<繁田勝巳／磯嶋英二>

特集●最近の容器包装

【添付書類】

3



065

(2)

吸湿性フィルム包材 「トーヤルドライ」について

東洋アルミニウム株式会社
開発営業部 清水太一
T. Shimizu

Concerning hygroscopic film wrapping material "Toyal Dry"

Although the barrier capability of moisture proof packages has improved every year, it is still not powerful enough against highly hygroscopic contents or in uses where requirements for quality maintenance are more stringent. Conventionally, these contents and uses have been dealt with by including such desiccating agents as silica gel, zeolite and quick lime in packages. These agents, however, if they were to open for some reason, would cause accidents, either because they would be eaten by mistake or because contents would deteriorate as a result of mixing. Also, the need for desiccating agents and the process of putting them into packages have been major factors in higher costs.

Toyal Dry is a functional wrapping material which has been developed with the aim of solving this problem by giving hygroscopic characteristics to the moisture-proof package itself, as well as reinforcing the package's high-barrier capability.

1. 製品開発の目的

食品や薬品、精密機器、電子部品などにおいて、使用される時まで内容物の品質を保持するために、ハイバリヤー性をもった「防湿包装」が頻繁に使われている。防湿包装とはアルミニウム箔などのハイバリヤー素材で構成されたフィルムや容器を使い、湿度や酸素を遮蔽した密封袋（容器）のことである。

防湿包装のバリヤー性能は年々充実しているが、内容物が強い吸湿性をもつ場合や要求される品質保持内容が厳しい場合にはそれでも不充分である。従来、これらの要求に對しては袋内にシリカゲル、ゼオライト、生石灰などの乾燥剤を封入して対処しているが、同封された乾燥剤は誤食や異物混入の原因となり、また、乾燥剤とその抑入工程の追加はコストアップの要因となっている。

「トーヤルドライ」は防湿包装自体に吸湿

性能を付与することによって、この問題を解決し、併せて、ハイバリヤー性の強化も狙った画期的な機能性包材である。

2. 製品の構成

トーヤルドライは防湿包材の内側に吸湿層を設けており（図1）、外部からの湿度はバリヤー層で遮蔽し、内側の湿度のみを吸湿する構成になっている。

吸湿樹脂層は約30%の吸湿性無機フィラー（＝食品添加物）を含有しており、その吸湿性無機フィラーはそれと同じ重量の水分を吸湿する能力をもっている（図2）。さらに、最内層には吸湿能力の調整とフィラーの脱落防止のために樹脂層を一層設けている。

現在、トーヤルドライは吸湿能力別に $9\text{ g}/\text{m}^2\text{タイプ}$ (231型) と $15\text{ g}/\text{m}^2\text{タイプ}$ (551型) の2種類の標準品を設定して多様なニーズに

対応している。

なお、トーヤルドライの吸湿能力は非可逆性であり、飽和状態になるとその機能は終了する。温度25°C、昇温気相対湿度75%で放置すると、約1週間で飽和状態になる(図3)。製品の防湿包装や工程途中の吸湿状態には注意が必要である。

3. 「トーヤルドライ」の性能

現在のトーヤルドライの特長として次の点が挙げられる。

- (1) 密封後、一定の時間(6~12時間程度)が経過すると、袋内部の相対湿度を低湿度(15~25%程度)に誘導し、長期的に維持する性能(調湿機能)がある(図4)。なお、樹脂や構成の変更によってある程度の吸湿性能変更は可能である。
- (2) 吸湿作用は相対湿度によって吸湿限界があり、均衡状態になると効果は停止する。したがって、過度の乾燥状態にはならない。
- (3) 物理的吸着ではなく化学的吸着なので、温度条件の変化によって一度吸着した湿気をはきだし、袋内の相対湿度を上げるようなことはない。
- (4) 飽和状態に近くなるまで吸湿能力は保持しているので、開閉を繰り返す場合でも有効である(図5)。
- (5) 内容物の香料やガスを吸着しない。
- (6) ゆっくりと吸湿するので、工程途中での吸湿が少なく、取扱いが容易である。
- (7) 吸湿状態を目視するインジケーターを入れることもできる。
- (8) 乾燥剤が省略できる。

なお、トーヤルドライの吸湿性無機フィラーは食品添加用無機化合物として厚生省告示

図1 構成

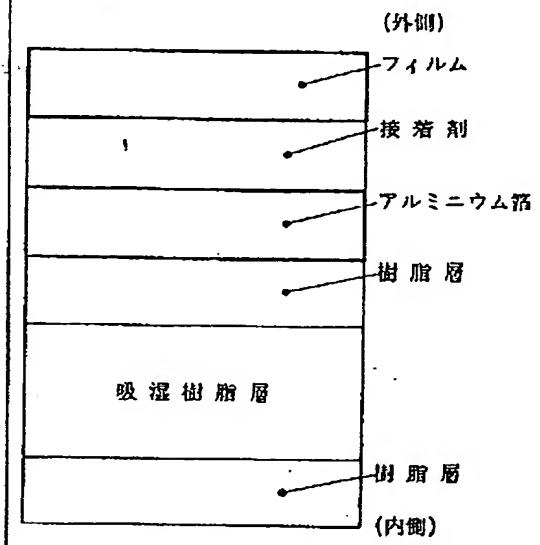
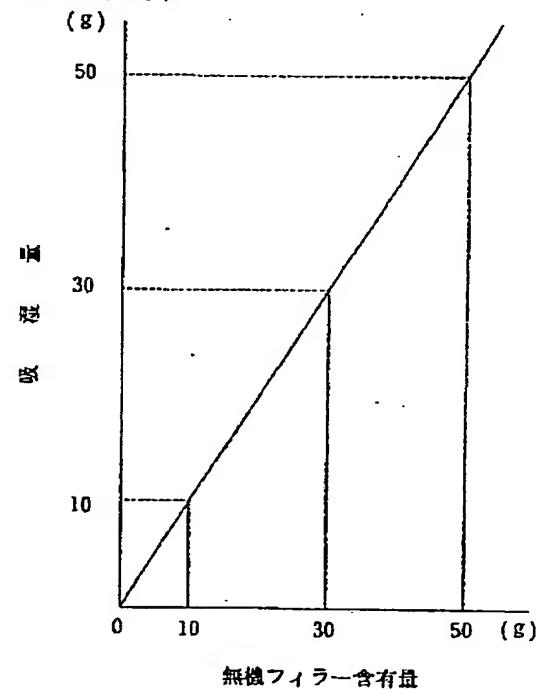


図2 吸湿比率



第370号に適合している。また、トーヤルドライには吸湿後の腐食性、潮解性もない。

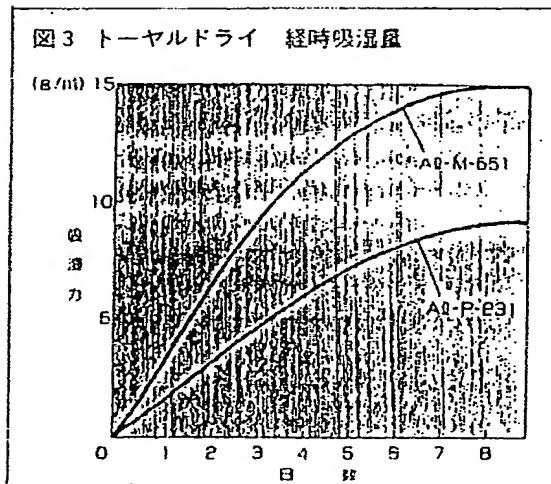


図4 トーヤルドライ 袋内温度変化

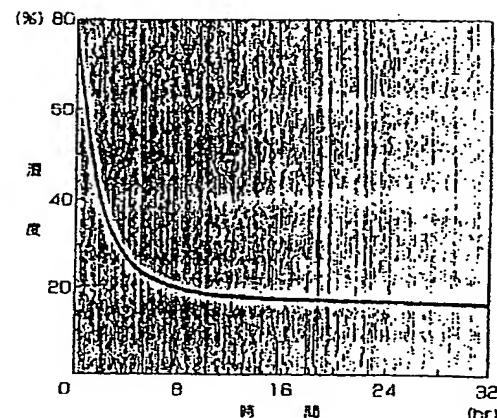


図5 トーヤルドライ 開閉繰り返し時袋内温度変化

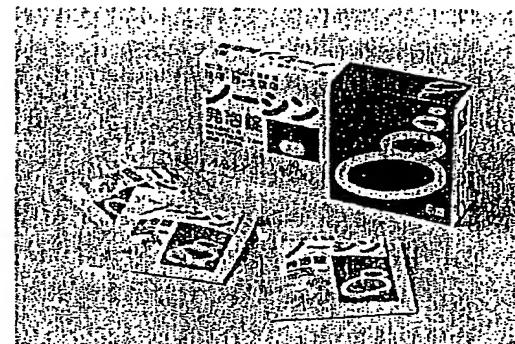
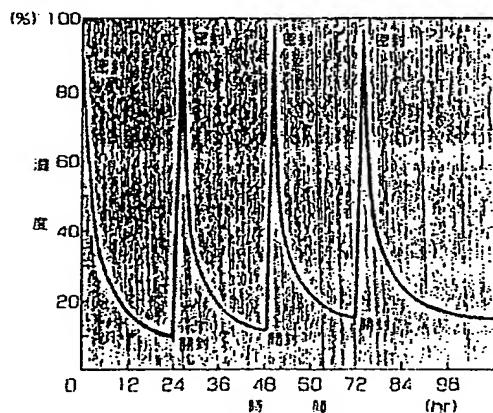


写真1 「ノーシン発泡錠剤」

4. 「トーヤルドライ」の用途展開

継続的に調湿効果を発揮する吸湿包材として、長期に安定した低湿度を要求する内容物に適している。

吸湿性が高く、長期的な品質保持が必要な医薬品向けの発泡錠剤は、従来、金属容器などのハイバリヤー容器に入れた上で、乾燥剤を封入していた。

今年1月に発売された「ノーシン発泡錠」は通常の包装形態で長期的な品質保持を図っており、「トーヤルドライ」が採用されている（写真1）。

吸湿性があり品質要求の厳しい各種検査薬や医薬品の包装、防錆効果を要求される精密部品や電子部品の包装にも採用されている。

今後も吸湿・調湿機能を中心に用途展開が進むと予想される。

「トーヤルドライ」の吸湿樹脂層には佐々木化学薬品㈱の開発製品「エスキッド」を使用している。

「トーヤルドライ」の開発にあたっても、協力して進めており、佐々木化学薬品㈱では「ドライキープ」という商品名でこの包材を取り扱っている。



吸湿性包装材
トーヤルドライ

トーヤルドライは包材自体が吸湿性能を持った
高機能パリヤー包材です。
湿気による品質劣化を防ぎ、
長期に安定した品質維持が可能です。

【添付書類】

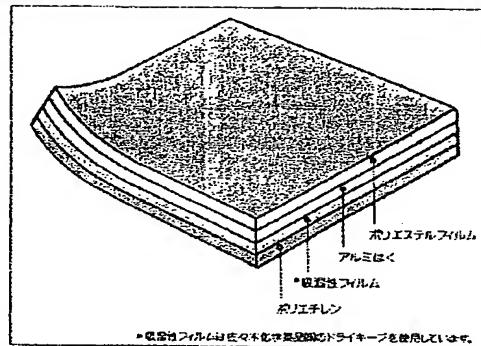
2 65

(3)

トーヤルドライの基本構成図

外部からの透湿はポリエスチルフィルム及びアルミはくがパリヤーとなり、包装内部の湿気を吸湿性フィルムが吸収します。

構成、厚みは用途に合わせてご相談の上決定します。



特長

- 包材自体が吸湿します。
 - ・シリカゲル、ゼオライト等の乾燥剤を省けます。
 - ・吸湿性能はベース樹脂の選択、フィラーの混入率によりコントロールができます。

■ 一度、吸収した水分は雰囲気が変わっても放出しません。

■ 吸湿限界があり、過度の乾燥を防ぎます。

- ・ベース樹脂、フィラー混入率等によって異なりますが、吸湿限界相対湿度は10%～30%です。

用途例

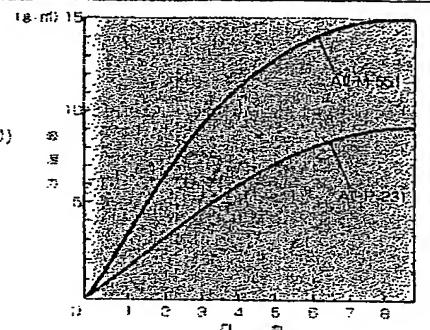
- 食 品 粉末食品・茶・海苔等
- 医 薬 品 PTP封筒包装・分包剤・医品保存袋等
- 電 子 部 品 シリコンウェーハ・リードフレーム・半導体製品等
- そ の 他 精密機器・感光フィルム・吸湿性樹脂等

トーヤルドライの吸湿性能

①吸湿能力

測定条件 溫度25°C 空気相対湿度75%

AL-M-551: PET12μ/A09μ/HDPE50μ/EMA50μ/PE10μ
 (無機フィラー30%入り)
 AL-P-231: PET12μ/A09μ/HDPE20μ/PE30μ/PE10μ
 (無機フィラー30%入り)

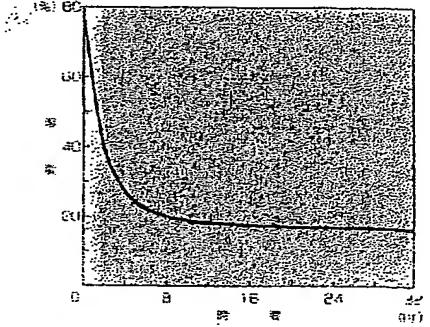


②密封袋内 吸湿スピード

測定条件 溫度25°C 空気相対湿度75%

AL-P-231: PET12μ/A09μ/HDPE20μ/PE30μ/PE10μ
 (無機フィラー30%入り)

袋寸法 平袋200mm×300mm(容量=約2300ml)

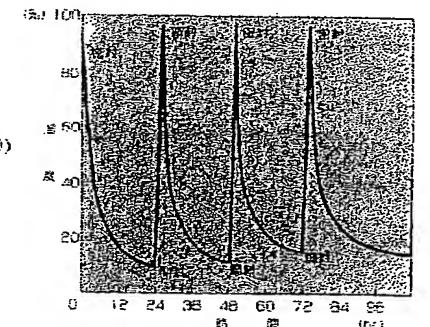


③繰り返し使用(チャック付袋)

測定条件 溫度25°C 空気相対湿度95%

AL-M-551: PET12μ/A09μ/HDPE50μ/EMA50μ/PE10μ
 (無機フィラー30%入り)

袋寸法 平袋200mm×300mm(容量=約2300ml)



④トーヤルドライの安全衛生性

吸湿性フィルムは昭和34年厚生省告示70号に適合しています。尚、使用しているフィラーは食品添加物用無機化合物です。



東洋アルミニウム株式会社

東京都千代田区丸の内3-2-3(東京ビル)
 〒100 TEL (03)3211-751169
 入 手 大阪市中央区久太郎町3-6-8(御堂筋ダイワビル)
 〒541 TEL (06) 291-31560
 名古屋市中村区名駅南1-24-21(名古屋三井ビルヂング)
 〒460 TEL (052)582-191500
 福岡 市博多区博多駅前1-4-4(栄宝支店ビル)
 〒810 TEL (092)452-20300

1997.3.0 K.O

D4

包装材料の実際知識

●商品知識シリーズ

東洋経済新報社

第2版

日本包装技術協会 編

(4)



【添付書類】

3 555



BEST AVAILABLE COPY

包装材料の実際知識（第2版）

定価 2600円

昭和63年8月18日発行

編者 (社)日本包装技術協会

発行者 高柳 弘

発行所 千103 東京都中央区日本橋本石町1-2-1 東洋経済新報社

電話 編集 03(246)5661・販売 03(246)5457 振替 東京3-6518

印刷・製本 東洋経済印刷

本書の全部または一部の複写・複製・転載および電気または光記録媒体への入力等を禁
じます。これらの許諾については、小社(電話03-246-5534)までご照会ください。

©1988 (株)東洋経済新報社

Printed in Japan ISBN 4-492-08345-6

BEST AVAILABLE COPY

2 プラスチックフィルム、シート 141

表 2.27 各種フィルムのガス・水蒸気のパリア性

| フィルムの種類 | ガス透過度 ^{a)} (cc/m ² ・24hr・atm/25μm) | | | 透湿度 ^{b)} (g/m ² ・24hr/25 μm) 40°C 90% PH |
|-------------------------|---|-------|-------------------|---|
| | 炭酸ガス | 窒素ガス | 酸素ガス | |
| LDPE | 42,500 | 2,800 | 7,900 | 24~48 |
| HDPE | 9,100 | 660 | 2,900 | 22 |
| 未延伸PP | 12,600 | 760 | 3,800 | 22~34 |
| 二軸延伸PP | 8,500 | 315 | 2,500 | 3~5 |
| PVDC コート二軸延伸PP | 8~80 | 8~30 | <16 | 5 |
| 普通セロハン | 6~90 | 8~25 | 3~80 | >720 |
| PVDC コートセロハン | — | — | 15 ^{c)} | <12 |
| ポリエステル | 240~400 | 11~16 | 95~130 | 20~24 |
| 未延伸ナイロン | 160~190 | 14 | 40 | 240~360 |
| 二軸延伸ナイロン | — | — | 30 ^{c)} | 90 |
| PVDC コート二軸延伸 ナイロン | — | — | 10 ^{c)} | 4~6 |
| PS | 14,000 | 880 | 5,500 | 110~160 |
| PC | 17,000 | 790 | 4,700 | 170 |
| PVC | 320~790 | 30~80 | 80~320 | 5~6 |
| PVDC(VDC-VC 共重合体) | 60~700 | 2~23 | 10~110 | 3~6 |
| PVDC(VDC-MA 共重合体) | — | — | 1.5 ^{c)} | 1 |
| EVOH(EVA ケン化物) | — | — | 2 ^{c)} | 30 |
| OV(PVDC コート二軸延伸 PVA) | — | — | 3 ^{c)} | 4 |
| PAN(ポリアクリロニトリル) | — | — | 5 ^{c)} | 20 |

(注) a) PVDC コートの値はコート剤の種類、量により異なる。

ガス透過度の測定条件および測定法: 25°C, 50% RH, ASTM D 1434-66.

b) 27°C, 65% RH, 同圧酸素電極法。

c) ガス透過度及び透湿度はすべて厚さ25μmに換算した値。

(出所) 日本包装技術協会編『包装技術便覧』p. 1525ページ。

(b) チャンバー式: 図2.47に示すように、チャンバー内部を減圧し、包装体内部の空気を脱気してから口元をシールする方式で、食品工場で使用している真空包装機は、このチャンバー方式が最も多く、手動式、自動式、ロータリー式、ベルト式、深絞り型真空包装などの種類がある。図2.48に、機型ロータリー真空包装機(間欠式)の工程を示す。

(c) スチームフラッシュ式: 伝説のヘッドスペースを除去する方法として、

D5

【添付書類】

4  065

食品包装便覽

(5)

社団法人日本包装技術協会

「食品包装便覧」 **定価39,000円**

1988年3月1日 第1版第1刷発行

発行者 楠田 洋

発行所 社団法人 日本包装技術協会

〒104 東京都中央区銀座5-12-8 (本州ビル)

☎ 03 (543) 2641 FAX 03 (545) 6592

振替口座 東京 5-33606

印刷所 タナカ印刷株式会社

本書の内容の一部、あるいは全部を無断で複数複製することは(複数複製などいがなる方法によっても)、法律で認められた場合を除き、著作者および出版社の権利の侵害となりますので、ご注意下さい。

ラミネートフィルムの酸素透過度は、実測値を用いるか、または各フィルムのガス透過度の値から計算する。例えば、PP (250 μ)//PVDC (25 μ)//PP (300 μ) のシートの酸素透過度は、25°C、75% RH における酸素透過度を、無延伸 PP=2.300 (cc·25.4 μ /m²·day), PVDC=4 (cc·25.4 μ /m²·day) とすると、

$$\frac{1}{\text{ラミネートフィルムの } P_{O_2}} = \frac{1}{2,300 \times \frac{25.4}{250}} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2,300 \times \frac{25.4}{300}}$$

ラミネートフィルムの P_{O_2} =3.85 (cc/m²·day) となる。

例えば、PET (12 μ)//アルミ箔//CPP (80 μ) のラミネート構成、11cm×15cm×2 の表面積のパウチに、180g のビーフシチューを包装し、レトルト処理を行い、25°C におけるシェルフライフを 1 年間とし、年間酸素透過量を 2 ppm 以下に抑えようとする、ラミネートフィルムの酸素透過度は、0.12cc/m²·day 以下になるように、アルミ箔の厚みを決定しなければならない。

また、OPP (20 μ)//蒸着 PET//CPP (25 μ) のラミネート構成、18cm×24cm×2 の表面積のパウチに、100g のポテトチップを包装し、25°C、65% RH におけるシェルフライフ 6 カ月を予定し、6 カ月間の酸素透過量を 10ppm 以下に抑えようとする、ラミネートフィルムの酸素透過度は、0.24 (cc/m²·day) 以下でなければならない。

PET 蒸着フィルムを使用すれば、この目的を達するが、CPP 蒸着フィルムを使用すると、酸素透過度は 30 (cc/m²·day) となり、10ppm の酸素は 2 日間で透過し、6 カ月間にポテトチップスが吸収する酸素の量は、1,037ppm になってしまふ。

Q2 パッケージングされた食品が 1 年間に吸収する水蒸気 (H_2O) の量(%)の計算
スナック、ポテトチップ、乾燥食品などは、約 5% 水分を吸湿することにより、商品価値が無くなる。パッケージングされた食品が 1 年間に吸収または放出する H_2O (%) は次式により計算する。

同一包装材料のみを使用する場合、包装された食品が 1 年間に吸収する H_2O (%)=

$$\frac{H_2O \text{ 透過度 (g·25.4\mu/m}^2\text{·day}) \times \frac{A(\text{cm}^2)}{10,000} \times 365\text{day} \times 100}{\text{包装された食品の重量 (g)} \times \frac{\text{包装材厚み (\mu)}}{25.4\mu}}$$

$$= \frac{93 \times H_2O \text{ 透過度 (g·25.4\mu/m}^2\text{·day}) \times A(\text{cm}^2)}{\text{包装された食品の重量 (g)} \times \text{包装材厚み (\mu)}}$$

例えば、5 cm×10cm×2 の表面積、20 μ 厚みのフィルムパウチに、5 g の味付のりを包装し、25°C、65% RH におけるシェルフライフ 6 カ月を予定し、6 カ月間の水蒸気透過量を 5% 以下に抑えようとする、水蒸気透過度、0.12 (g·25.4 μ /m²·day) 以下のフィルムを使用しなければならない。現存する透明フィルムでは、このような低い水蒸気透過度のものは存在しない。故に乾燥剤を併用し、集積包装するか、蒸着フィルムで包装しなければならない。

ラミネートフィルムを使用する場合には、次式により計算する。

ラミネートフィルムに包装された食品が、1年間に吸収する酸素の量 (ppm) =

$$\frac{32(\text{g})}{1,000,000 \times \frac{24,450(\text{cc})}{\text{包裝された食品の重量(g)}}} \times \text{ラミネートフィルムの } P_{\text{O}_2}(\text{cc/m}^2 \cdot \text{day}) \times \frac{A(\text{cm}^2)}{10,000} \times 0.2 \times 365 \text{day}$$

$$= \frac{9.6 \times \text{ラミネートフィルムの } P_{\text{O}_2}(\text{cc/m}^2 \cdot \text{day}) \times A(\text{cm}^2)}{\text{包裝された食品の重量(g)}}$$

例えば、PP (250 μ)//PVDC (25 μ)//PP (300 μ) のシートの水蒸気透過度は、25°C、75% RHにおける水蒸気透過度を、無延伸 PP=12 (g·25.4 μ /m²·day)、PVDC=0.5 (g·25.4 μ /m²·day) とすると、

$$\text{ラミネートフィルムの } H_2O \text{ 透過度} = \frac{1}{12 \times \frac{25.4}{250}} + \frac{1}{0.5} + \frac{1}{12 \times \frac{25.4}{300}}$$

ラミネートフィルムの H_2O 透過度=0.26 (g/m²·day) となる。

また、OPP (20 μ)//蒸着 PET (12 μ)//CPP (25 μ) のラミネート構成、18cm×24cm×2 の表面積のパウチに、100g のポテトチップを包装し、25°C、65% RH における水蒸気吸収量を 6 ヶ月間で 5% 以下に抑えようとする、ラミネートフィルムの水蒸気透過度は、0.3 (g/m²·day) 以下でなければならない。

(3) 食品中の許容酸素濃度

表10に、25°C、65% RH において、1年間のシェルフライプを得るための、許容酸素濃度 (ppm) と水蒸気吸収または放出限界濃度 (%) を示す。これは、M. Salame と R. H. Foster とが発表した値をまとめたものである。水蒸気限界濃度 (%) は、実験によりある程度は正確な値が出せるが、 O_2 許容濃度 (ppm) は、推定値 (Estimated value) である。

表11に、日本における即席めんおよび菓子類(スナックフードを含む)の POV 規制値と、本邦で考えられている限界値を示す。米国では、スナックフードの味覚が変化する酸素濃度(弱い照明下において)を 5-16ppm と考えているが、この酸素の量が食品と反応した場合の POV (酸素のミリ当量/食品 1 kg) は、0.3-1.0 にすぎない。

これに対し、日本における規制値は、即席めんで POV が 30、菓子類で POV が 50 であるが、これは酸素濃度に換算すると 480-800ppm であり、非常に大きい値となる。実際に官能検査を行うと、味覚に敏感な人は、5 ppm の酸素濃度、即ち POV=0.3 を変味として感じ取ることができる。

(4) ポテトチップの包装とシェルフライフ

ポテトチップなどの油脂含有スナックを含気包装した場合の袋内の酸素濃度を計算する。

例えば、18×25cm の大きさの袋は、含気包装することにより、 $14 \times 21 \times 5 \text{ cm} = 1,470 \text{ cm}^3$ の容積の空気が存在することになる。

半身のポテトチップの重量は 92g であるが、比重を 1 と仮定すると、ポテトチップの占め

D6

【添付書類】

18 065

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39379

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

| (51)Int.Cl ⁵ | 機別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|------|----------|-----|--------|
| C 08 K 3/30 | KAG | 7167-4 J | | |
| B 32 B 27/06 | | 7258-4 F | | |
| C 08 J 5/18 | | 9267-4 F | | |
| 9/04 | | 8927-4 F | | |
| C 08 L 101/00 | | | | |

審査請求 有 請求項の数 8(全 18 頁)

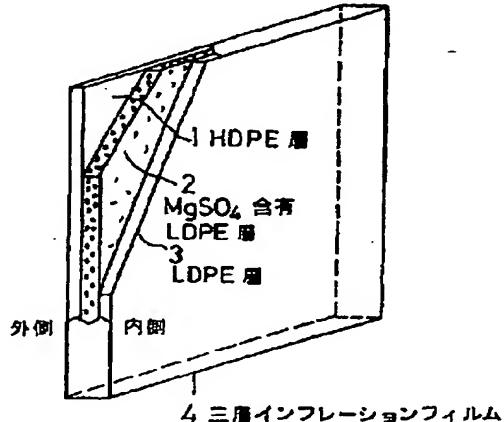
| | | | |
|----------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-222442 | (71)出願人 | 591192720 佐々木化学薬品株式会社 京都府京都市山科区勅修寺西北出町10番地 の1 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)8月8日 | (71)出願人 | 000237972 富田製薬株式会社 徳島県鳴門市鳴戸町明神字丸山85番地1 |
| | | (72)発明者 | 筆田 勝巳 滋賀県大津市比叡平2丁目21-18 |
| | | (72)発明者 | 磯島 英二 滋賀県甲賀郡甲西町北山台西4-16 |
| | | (72)発明者 | 林 審修 徳島県徳島市南田宮1514 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 鈴江 武彦 |

(54)【発明の名称】 調湿性組成物及び調湿性成形品

(57)【要約】

【目的】本発明は、湿度を一定湿度に保持することでのきる調湿機能のある調湿性組成物及び調湿性成形品を提供することをその目的とする。

【構成】熱可塑性樹脂100重量部に対し、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (但し $0 \leq n \leq 3$) で表され、かつ平均粒子径が 30μ 以下である硫酸マグネシウムを5~400重量部配合してなる調湿性組成物及びこの組成物から得られるフィルム4等の調湿性成形品。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 热可塑性樹脂100重量部に対し、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (但し $0 \leq n \leq 3$) で表され、かつ平均粒子径が $3.0 \mu m$ 以下である硫酸マグネシウムを5～400重量部配合してなる調湿性組成物。

【請求項2】 硫酸マグネシウムが、湿気を吸収すると、最初に6水塩を生成し、吸湿量の増加に従い6水塩のみが増加し、その間1～5水塩が生成せず、無水塩が僅かになって吸水率が43～48%になった時点で7水塩に変化するものである請求項1記載の調湿性組成物。

【請求項3】 発泡剤を含有する請求項1又は請求項2記載の発泡性調湿性組成物。

【請求項4】 請求項3記載の発泡性調湿性組成物から得られる発泡調湿性成形品。

【請求項5】 請求項1又は請求項2記載の調湿性組成物からなるフィルム状、シート状、袋状、ペレット状もしくは容器状の調湿性成形品。

【請求項6】 請求項1又は請求項2記載の調湿性組成物からなる調湿性積層材の少なくとも一種を積層した積層調湿性成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿度を一定湿度に保持し得る調湿機能のある調湿性組成物及びこの組成物から得られる調湿性成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、食品、医薬品、電子部品、精密機械等のあらゆる分野において吸湿に起因する酸化等による商品等の品質劣化を防ぐ目的で、シリカゲル、塩化カルシウム、生石灰、ゼオライト等の乾燥剤が使用されている。これらの乾燥剤は、粒状あるいは粉状の状態で、紙、不織布等によって包装されるか、もしくは、容器等に封入された状態で商品とともに包材へ投入されて用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来より乾燥剤として使用されているシリカゲル、ゼオライト、塩化カルシウム、生石灰等の乾燥剤はその物理的、化学的性質により乾燥力や吸湿力が強く、密封した容器及び袋等に入れると短時間にその内部の水分を取り、湿度0%になるまで限りなく内部の水分を取り続ける。これは、それぞれの乾燥剤が持つ化学的、物理的作用であり、外部に対して商品を密封するために用いられる包材などに入れて使用する場合、湿度を一定に保ち内容物に適度な湿度を保持させることができなかつた。すなわち、従来の乾燥剤は湿度調節機能はなかつた。

【0004】 本発明は、従来の乾燥剤では可能でなかつた調湿機能を有し、湿度60～10%の範囲で任意の一定湿度に保持することができる調湿機能のある調湿性組成物及びこの組成物から得られる調湿性成形品を提供す

ることを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の目的を達成するために本発明者らが観察研究を重ねた結果完成したものであつて、熱可塑性樹脂に、特定の調湿剤の特定量を配合することにより、調湿性を有し、しかも吸湿力、飛散性、持続力、崩解性においても優れている調湿性組成物を提供することに成功したものである。

【0006】 すなわち、本発明の調湿性組成物は、熱可

10 塑性樹脂100重量部に対して、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (但し $0 \leq n \leq 3$) で表され、かつ平均粒子径が $3.0 \mu m$ 以下である硫酸マグネシウムを5～400重量部配合してなるものである。

【0007】 このように規定される硫酸マグネシウムは、湿気を吸収すると、最初に6水塩が生成し、吸湿量の増加に従い6水塩のみが増え、その間1～5水塩は生成せず、無水塩が僅かになった時点、すなわち、吸水率が43～48%の時に7水塩に変化する調湿剤である。

【0008】 本発明に使用される熱可塑性樹脂として

20 は、特に限定されず公知のものを使用できるが、、例えばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート、ポリアミド(PA)、エチレン-酢酸ビニール共重合体(EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-メタアクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエスチル、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)等が挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上を用いることができる。

【0009】 また、本発明において、熱可塑性樹脂とともに用いられる調湿剤としては、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (但し $0 \leq n \leq 3$) で表される硫酸マグネシウム、特に前記樹脂に対して卓越した分散性を有する硫酸マグネシウムが好ましい。3水和物をこえた硫酸マグネシウム水和物は樹脂とともに混練する時に、混練時の加温によって自己の持つ水と水を放出し、製造中の障害が生じ、有効な機能を発揮し得る調湿性組成物を得ることができず、また、この組成物からフィルム、シート、容器等の成形品を作製しようとしても、商品価値のある調湿性成形品を得ることができない。また、上記の調湿剤は平均

40 粒子径 $3.0 \mu m$ 以下のものである。かかる平均粒子径の小さい硫酸マグネシウムは、比表面積の変動範囲が最大で $4.0 \sim 1.5 m^2/g$ であつてその変動が小さい。なお、必要に応じて、硫酸マグネシウムは異なつた粒子径のものを混練して用いてもよい。

【0010】 ここに、硫酸マグネシウムの平均粒子径が $3.0 \mu m$ を越した場合には、吸湿性組成物の吸湿速度が遅くなる。また、硫酸マグネシウムの比表面積の変動が大きくなり、調湿性組成物から成形品を作製した場合、吸湿に伴い成形品の膨脹、収縮、亀裂が発生し寸法安定性を保持することができず、実用的な成形品を得ること

ができなくなる。

【0011】本発明において、配合する原料の割合は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、調湿剤5～400重量部であり、この範囲内において用途に応じて適宜選択される。調湿剤の割合が上記範囲の場合には、調湿剤の樹脂中での分散性がよく、高い調湿性、吸湿性、保水性、持続性を有し、しかも成形適性に優れたものとなり、本発明の目的とする調湿性組成物を得ることができる。

【0012】本発明の調湿性組成物においては、上記熱可塑性樹脂及び調湿剤のほかに、発泡剤を原料として添加することもできる。発泡剤としては、特に限定されず公知のものを広く使用することができ、例えばアソイソブチロニトリル、アソジカルボンアミド、4,4'-オキシベンゼンスルホニルヒドラジド等が挙げられる。発泡剤の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.2～10重量部が好ましい。この発泡剤の添加された発泡性調湿性組成物から得られる発泡調湿性成形体は、軽量で、発泡体内部にまで吸湿効果が及ぶために更に高い吸湿力をもたらすものである。

【0013】このほかに、添加剤として公知の可塑剤、安定剤、滑剤、着色剤等を必要に応じ、本発明の目的を阻害しない程度に適宜加えてもよい。

【0014】また、本発明では本発明の調湿性組成物を成形することにより得られる調湿性成形品をも包含するものである。

【0015】本発明の調湿性組成物及びその成形品の製造方法としては、特に制限はなく、通常次のような方法で製造することができる。すなわち、前記の熱可塑性樹脂、調湿剤及び必要によりその他の添加剤を、ミキシングロール等の混練機、混練成形機等を用いて約100～350℃の温度で約5～40分間混練すれば調湿性組成物が得られ、さらに、この組成物を成形することにより調湿性成形品が得られる。

【0016】さらに、本発明の調湿性成形品には、調湿性組成物から得られる調湿性積層材の少なくとも一種を積層した積層調湿性成形品をも包含するものである。該調湿性積層材と積層される他の積層材としては、本発明の組成物の原料である前記の熱可塑性樹脂等の樹脂類、紙類、繊維類、金属類、各種塗料、各種接着剤等を用いることができる。なお、本発明の調湿性組成物から得られる調湿性積層材の少なくとも一種とは、組成の異なる本発明の調湿性組成物から得られる二種以上の積層材をも用いることができる。積層材の種類、量(厚み)、及び積層数は、本発明の目的を達成する限り限定されず広範に使用することができ、用途(要求)に応じ適宜選択される。

【0017】上記積層化の最も一般的な例は、上記調湿性積層材でラミネートされたフィルム、シートもしくはプレートである。この積層構成の場合の樹脂構成につい

ての具体例を次に列記するが、本発明はこれに限られないことはない。

【0018】低密度ポリエチレン(LDPE)／中密度ポリエチレン(MDPE)

高密度ポリエチレン(HDPE)／LDPE／HDPE

HDPE／LDPE／LDPE

HDPE／EMA／LDPE

HDPE／アイオノマー

PA／アイオノマー

10 PP／EVA／PP

PP／EVA／LDPE

PA／接着性PE／アイオノマー

PA／接着性PE／EVA

PA／接着性PE／HDPE

PA／接着性PE／直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)

PA／接着性LLDPE／LLDPE

PA／接着性PP／PP

LDPE／PA／EVA

20 EVA／PVDC／EVA

EVA／PVDC／アイオノマー

LDPE／接着性PE／PA

なお、上記積層例において、「接着性」とは接着剤による積層を意味する。また調湿剤は上記の樹脂層のいずれに含有されてもよいが、積層化の主たる目的が吸湿性包材の製造にあることから外層に含有させる必要はない。さらにアルミニウム箔等を貼り合わせて外部からの水分、光等をほぼ完全に遮断することもできる。積層は、押出しラミネーション法、共押出しラミネーション法、多層射出成形法、接着法等により容易に行うことができ、結果として得られる積層体は、更に袋状または容器状に容易に加工することができる。このように、包材として、必要ならば外層に防水性の材質を、内層に水分浸透性の保護材を積層した本発明の積層調湿性成形品は、調湿及び吸湿効果、その寿命、耐久性、遮光性、帯電防止性、安全性、安定性が向上し、品質劣化防止の効果により一層優れ、しかも、あらゆる使用環境に対応し得るより機能的なものである。

【0019】本発明の調湿性組成物は、押出成形、共押出成形、射出成形、中空成形、押出コーティング成形、架橋発泡成形等の方法により、フィルム状、シート状、プレート状、袋状、ペレット状、容器状、積層体状等の形状に加工成形されて調湿性成形品となる。なお、ここに容器状とは、容器そのもののみならず、容器の蓋及び容器とその蓋との組合せをも意味する。

【0020】

【作用】本発明で用いる硫酸マグネシウムは、恒温条件下吸湿を発していきと、水和段階が進むにつれて蒸気圧が上昇し、これに伴い環境の水蒸気の分圧との差が小さくなり、したがつて吸湿速度は低下していき、その結

果一定の温度を保ち調湿機能を有する組成物とすることができる。

【0021】また、本発明で用いる硫酸マグネシウムは、湿気を吸収すると、最初に6水塩が生成し、吸湿量の増加に従い6水塩のみが増え、その間に1～5水塩の生成はなく、無水の硫酸マグネシウムが僅かになつた時点、すなわち吸水率が4.3～4.8%の時に7水塩に変化する。この事実により、他の水和物形成性の塩を利用した乾燥剤と異なり、高吸湿時においても無水物が存在し、吸湿力を一定に保持し調湿機能のある組成物となる。

【0022】さらに、本発明で用いる硫酸マグネシウムは、それ自体がある一定の蒸気圧を示し、外界の水蒸気の分圧と、自己の蒸気圧とが平衡となるところまで吸湿を行うことができる。上記の硫酸マグネシウムを樹脂に練り込んだ場合、樹脂と硫酸マグネシウムの複合体が一定の蒸気圧を示すようになる。この時の蒸気圧は、硫酸マグネシウム単体のものと異なり、練り込まれた樹脂の透湿度によって影響を受け、樹脂によって異なつた値となる。そうなると当然、平衡に至る点も異なつたものとなり、吸湿できなくなる平衡湿度も異なつたものとなり、したがつて、保持すべき一定温度を樹脂によって適宜調整することができる。

【0023】

【実施例】

実施例1

エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA、密度0.942 g/cm³)100重量部、無水硫酸マグネシウム(平均粒子径4.59 μm、比表面積4.0～1.5 m²/g)50重量部を混練押出成形機(池貝鉄工株式会社製PCM45二軸押出機)で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらにTダイ法により厚さ0.5 mmのシートを作製した。比較のために、低密度ポリエチレン(密度0.921 g/cm³)100重量部とゼオライト(平均粒子径8 μm)50重量部とを同様にして混練し、射出成形機により厚さ2 mmのプレートを作製した。同様に比較のために、低密度ポリエチレンとシリカゲル(粒度200～300メッシュ)とをゼオライトの場合と同様に混練し、射出成形機により厚さ2 mmのプレートを作製した。

【0024】これらのシート及びプレートを試料とし、別々のガラス容器(容量0.9 L)に詰め、室温でガラス容器内における吸湿率と時間との関係を測定し、その結果を図1に示した。

【0025】図1の結果から明らかのように、ゼオライト及びシリカゲルを用いた試料のときは、ガラス容器内の湿度は0%となつてしまい、湿度を一定に保つことができず、調湿機能がないことがわかる。これに対して無水硫酸マグネシウムを用いた本発明の試料の場合には、湿度を19%に保つことができて、調湿機能を有するこ

とがわかる。

実施例2

ポリアミド100重量部と無水硫酸マグネシウム(平均粒子径4.59 μm、比表面積4.0～1.5 m²/g)50重量部とを実施例1において使用した混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらに、Tダイ法により厚さ0.5 mmのシートを作製した。同様の方法によりポリプロピレンと無水硫酸マグネシウムとから厚さ0.5 mmのシートを作製した。前者及び後者のシート試料を別々のガラス容器(容量0.9 L)に詰め、ガラス容器内の前者及び後者の試料の調湿力と回復力及び持続力を調べるために、25℃において一定時間(48時間)内のガラス容器内の密閉空間における吸湿の回復限度を連続して測定し、前者及び後者の試料についての結果をそれぞれ図2及び図3に示した。

【0026】図2及び図3から明らかのように、本発明の試料は何れも調湿力があり、回復力もあり、持続力を有することがわかる。また、熱可塑性樹脂の種類を変えることにより本発明においては任意の温度に調湿し得ることが明らかである。

実施例3

(A) 低密度ポリエチレン(密度0.921 g/cm³)100重量部と実施例1において使用した無水硫酸マグネシウム50重量部とを実施例1において使用した混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらにインフレーション法により、無水硫酸マグネシウム33%を含有する低密度ポリエチレンフィルムを含む三層フィルムを作製した。この三層の内容は図4に示すように、外層の50 μm厚さの高密度ポリエチレン層1と、中間層の硫酸マグネシウム33%含有、50 μm厚さの低密度ポリエチレン層2と、内層の10 μm厚さの低密度ポリエチレン層3とからなる、厚さ110 μmの三層インフレーションフィルム4であつて、さらにこのフィルム4から袋(300×200×0.11 mm)を作製した。

(B) 上記の無水硫酸マグネシウムを実施例1で使用したエチレン-メチルアクリレート共重合体に33%含有させて得られた、50 μm厚さの、硫酸マグネシウム含有エチレン-メチルアクリレート共重合体層5を、中間層として用いた以外は、上記の(A)の場合と同様にして三層インフレーションフィルムを作製し、その外層にポリエチレンテレフタレート(PET)層(厚さ12 μm)6/A1層(厚さ9 μm)7/LDPE層(厚さ15 μm)8からなるA1コートフィルム層をラミネートして、厚さ146 μmのA1コートラミネートフィルム9(図5)を作製し、さらにこのフィルム9から袋(300×200×0.146 mm)を作製した。

(C) 外層のHDPE層1及び中間層の硫酸マグネシウム含有LDPE層2の厚さをそれぞれ20 μm及び30

μm とした以外は、(A)と同様にして三層インフレーションフィルムを作製し、その外層に、二軸延伸ポリブロビレンフィルムにポリ塩化ビニリデンをコーティングしたタイセル化学工業株式会社製のセネンKOP # 20フィルム層(厚さ20 μm)10をラミネートして、厚さ80 μm のKOPコートラミネートフィルム11(図6)を作製し、さらに、このフィルム11から袋(30 \times 200 \times 0.08mm)を作製した。

【0027】上記の(A)、(B)及び(C)に示す袋内での吸湿繰り返しテストを25℃で行い、それぞれの調湿機能についての結果を図7、図8及び図9にそれぞれ示した。なお比較のために、比較用市販品、すなわち、(A)の袋に対しては市販の0.06mm厚さのポリ袋、(B)の袋に対しては市販のアルミコート袋及び(C)の袋に対しては市販の0.06mm厚さのポリ袋についても同様のテストを行い、その結果をもそれぞれ図7、図8及び図9に示した。

【0028】図7、図8及び図9に示す結果から明らかのように、吸湿繰り返しテストにおいて、上記の(A)、(B)及び(C)の何れの場合も、本発明品は一定の湿度を保持し調湿機能を示したが、比較用市販品は調湿機能を示さなかつた。

【0029】さらに、前記したように、練り込まれる樹脂を変化させることによって平衡湿度を変え調湿機能を制御し得ることがわかる。また、上記の(A)、(B)、(C)の場合のように、硫酸マグネシウムの練り込まれた層の量や外層を変化させることによつても、調湿機能の多少の制御が可能である。

【0030】さらに、硫酸マグネシウムを、上記の(A)のように、低密度ポリエチレンに練り込んだものは、上記の(B)のように、エチレン-メチルアクリレート共重合体に練り込んだものに比べて、樹脂の透湿度が低いので、(A)のものは、(B)のものより平衡湿度が高くなっている。(B)のものは、練り込んだ樹脂がエチレン-メチルアクリレート共重合体という透湿度の高いものであるので、上記のように、(A)のものに比べ平衡湿度は低くなるが、(C)のもののように、(A)と同じ樹脂に練り込んだものであつても、層構成の変化によって多少異なる平衡湿度となる。

【0031】このように、硫酸マグネシウムと樹脂の組合せを変えることによって、平衡湿度の異なる種々の調湿機能を持った調湿性フィルムを得ることができる。

【0032】実施例4
実施例3において使用した低密度ポリエチレン100重量部と実施例1において使用した無水硫酸マグネシウム50重量部とを、実施例1において使用した混練押出成形機で混練したのち、ホットカットをしてペレットを作製し、また、実施例1において使用したエチレン-メチルアクリレート共重合体100重量部と実施例1において使用した無水硫酸マグネシウム100重量とから同様

にペレットを作製した。この二種類のペレットから射出成形機(日精樹脂工業株式会社製PS-20E2VS-E)を用いて500ml容量の広口容器の中蓋(直径9.2mm、厚さ1mm)の試料二種類を作製し、この両者の試料につきそれぞれの調湿機能を調べるために、25℃において広口容器内の密閉空間における吸湿の繰り返しテストをおこない、その結果を図10にそれぞれ示した。なお比較のために、比較用一般品についても同様にテストをおこない、その結果をも図10に示した。

【0033】図10から明らかのように、本発明についての試料は調湿力があるが、比較のための一般品試料は全く調湿力がないことがわかる。

実施例5

住友化学工業株式会社製低密度ポリエチレン(商品名:スミカセンF411-1、密度0.921g/cm³)100重量部と市販の関東化学株式会社製硫酸マグネシウム(平均粒子径60 μm 、比表面積0.3~3.3m²/g)50重量部とを実施例1において使用した混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらに、Tダイ法により厚さ0.5mmのシート(50mm \times 50mm \times 0.5mm)を作製した。別に、本発明で用いる無水硫酸マグネシウム(平均粒子径4 μm 、比表面積3.1~1.6m²/g)を使用した以外は上記と同じようにして、厚さ0.5mmのシートを作り、上記のシートとともに温度25℃、相対湿度75%の雰囲気のもと吸湿試験をおこなつた。その結果を図11に示した。

【0034】図11の結果から明らかのように、平均粒子径が大きく30 μm をこえた前者の市販硫酸マグネシウムを用いて作製したシートの場合、後者の平均粒子径が小さく30 μm 以下の本発明で使用する硫酸マグネシウムを用いて作製したシートに比べて吸湿速度が遅い。さらに、吸湿後、各シート表面について顕微鏡写真(倍率100倍)を撮影し、後者の本発明品シートについての写真を図12として、また前者の市販品シートについての写真を図13として示した。図12の本発明品シートの場合には吸湿前に比べ表面が変化していない。これに対して、粒子径が大きい市販硫酸マグネシウムは比表面積の変動が大きく、これを用いた図13の比較用シートの場合には吸湿後、硫酸マグネシウムが溶出し結晶化を起こしており、吸湿に伴い成形品の膨脹、収縮、亀裂が発生し、寸法安定性は保持できず実用的な成形品とはならなかつた。

【0035】本発明で使用する無水硫酸マグネシウムは、平均粒子径が4 μm と細かく、また粒子には微細なボアが形成され、成形品の安定性、吸湿に伴う膨脹、収縮、溶出、亀裂等が発生せず、良好な調湿機能を有するフィルム、シート、成形品を作製することができた。

【0036】実施例6
エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン及び炭酸

カルシウムのそれぞれ同重量とアゾイソブチロニトリル(発泡剤)の必要量とを混合した上層用樹脂材料、ならびにエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン及び実施例1で使用した無水硫酸マグネシウムのそれぞれ同重量と上記の発泡剤の必要量とを混合した下層用樹脂材料を用いて、混練発泡成形機により、青色(上層)及び白色(下層)の二層(両層の厚さは等しい)よりなる、独立気泡構造の発泡二層品【50mm×50mm×20mm(厚さ)】の試料を得た。この試料につき、温度25℃、相対湿度75%及び温度25℃、相対湿度50%の両条件下、吸湿率をそれぞれ測定し、その結果を図4に示した。

【0037】図14から明らかのように、上記の発泡二層品は高い吸湿力を有していた。また、この発泡二層品は、低湿度の時には吸湿に長時間を要し、また高湿度の時には吸湿に短時間を要し、調湿機能を有していた。

【0038】実施例7

実施例5で用いた低密度ポリエチレン100重量部、実施例1で用いた無水硫酸マグネシウム50重量部を、実施例1で用いた混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらにTダイ法により厚さ0.5mm(50mm×50mm×0.5mm)のシートを作製した。比較のために、上記の低密度ポリエチレン100重量部と硫酸マグネシウム5水和物(MgSO₄·5H₂O)50重量部とから上記と同様にしてペレットを作製し、さらにTダイ法により上記と同様の厚さ0.5mmのシートを作製した。これらのシートを試料とし、温度25℃、相対湿度75%の条件下で吸湿試験をおこない、それぞれの吸湿率を測定し比較した結果を図15に示した。

【0039】図15の結果から、比較用の硫酸マグネシウム5水和物を含有したシート試料の場合には、本発明で用いる無水硫酸マグネシウムを含有したシート試料の場合にくらべて、吸湿速度が遅いことが明らかである。

【0040】硫酸マグネシウムのように、塩の無水物が水和物となることによって吸湿していくものは、塩の水和状態に応じて一定の蒸気圧を有する。この蒸気圧は、水和段階が進むにつれて上昇する傾向にある。当然、無水硫酸マグネシウムの蒸気圧は、5水和物の蒸気圧より低い値となる。この両者を相対湿度75%、25℃の環境下に置いたとき両者は速やかに吸湿を開始するが、両者の吸湿速度は、この環境の水蒸気の分圧と各々自己の持つ蒸気圧との差によって決定される。この差が大きければ吸湿速度は速くなり、小さければ遅くなる。よって、吸湿状況は図15に示すようになり、前記したように、硫酸マグネシウム5水和物を含有したシート試料の場合には、無水硫酸マグネシウムを含有したシート試料の場合にくらべて、吸湿速度がおそくなる。

【0041】本発明で用いる無水硫酸マグネシウムの場合には、恒温条件で吸湿を発生していくと、水和段階が

進むにつれて吸湿速度は蒸気圧の上昇に伴い低下していく、図15に示すような吸湿曲線を描き、一定の湿度を保ち調湿機能を有していることがわかる。

【0042】比較用の硫酸マグネシウム5水和物は樹脂とともに混練押出成形機で混練を行う時に、混練押出成形機内にて加熱されると自己の持つ水和水を放出し、製造中の障害が生じ、有効な機能を発揮し得る調湿性組成物を得ることができず、また、この組成物からフィルム、シート、容器等の成形品を作製しようとしても、商品価値のある調湿性成形品を得ることができなかつた。

【0043】

【発明の効果】本発明の調湿性組成物及び調湿性成形品は以下のようない効果を奏する。

【0044】1) 密封した容器、袋等の内部の湿度を一定に保ち内容物を適度な湿度に保持する機能、すなわち調湿機能を有し、湿度60%~10%の範囲で任意の一定湿度に保持する。

【0045】2) 安定した調湿力、保水力を有し、しかも腐食性、飛散性、吸湿結化現象による液化漏洩もしくは水滴の発生などを生じないために調湿剤として優れた安定性及び使用上の安全性を有している。よって、商品の酸化等による品質劣化を効果的に防止する。

【0046】3) 使用時に、従来の乾燥剤のように包装する必要がなく、また袋状、容器状などの形状の包材として成形されたものは、包材自体が調湿剤として働き、上記と同様の調湿効果を発揮するので極めて合理的に働く。

【0047】4) 吸湿効果が長時間持続する。

【0048】5) 製造及び加工が容易で、優れた工業生産性を有する。

【0049】6) 透光性、帯電防止性を備備する。

【0050】7) 発泡体として得られる発泡調湿性成形品は、軽量で発泡体内部にまで吸湿効果が及ぶためにさらに高い吸湿力をもたらす。

【0051】以上のような効果を奏する本発明の調湿性組成物及び成形品は、食品、医薬品、化粧品、嗜好品、精密機械、機械部品等幅広い分野での品質保護のための優れた調湿剤として使用できるものであつて、画期的なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で得られたシート試料と比較用プレート試料との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図2】本発明の実施例2で得られたシート試料の調湿機能を示す曲線図。

【図3】本発明の実施例2で得られた他のシート試料の調湿機能を示す曲線図。

【図4】本発明の実施例3で得られた三層インフレーションフィルムの層構成を示す説明図。

【図5】本発明の実施例3で得られたA1コートラミネートフィルムの層構成を示す説明図。

【図 6】本発明の実施例 3 で得られた KOP コートラミネートフィルムの層構成を示す説明図。

【図 7】図 4 に示すフィルムより作製した本発明品の袋と比較用市販品の袋との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図 8】図 5 に示すフィルムより作製した本発明品の袋と比較用市販品の袋との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図 9】図 6 に示すフィルムより作製した本発明品の袋と比較用市販品の袋との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図 10】本発明の実施例 4 で得られた広口容器の中蓋二試料と比較用一般品との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図 11】本発明の実施例 5 で得られたシート試料と市販の硫酸マグネシウムを用いて作製した比較用シート試料との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図 12】本発明の実施例 5 で得られたシート試料につき

* いて吸湿後の表面の結晶構造を示す顕微鏡写真図。

【図 13】本発明の実施例 5 に示される比較用シート試料について吸湿後の表面の結晶構造を示す顕微鏡写真図。

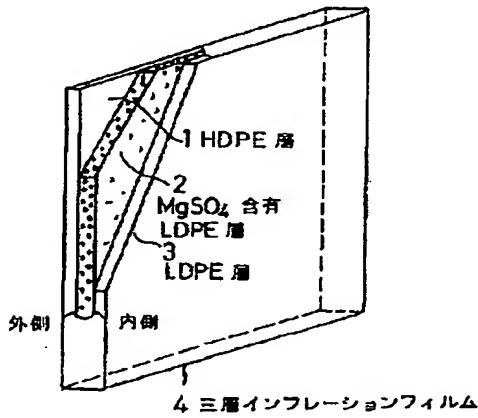
【図 14】本発明の実施例 6 で得られた発泡二層品試料についての吸湿試験結果を示す曲線図。

【図 15】本発明の実施例 7 で得られた無水硫酸マグネシウム含有ポリエチレンシート試料と比較用の硫酸マグネシウム 5 水和物含有ポリエチレンシート試料との吸湿速度を比較して示す曲線図。

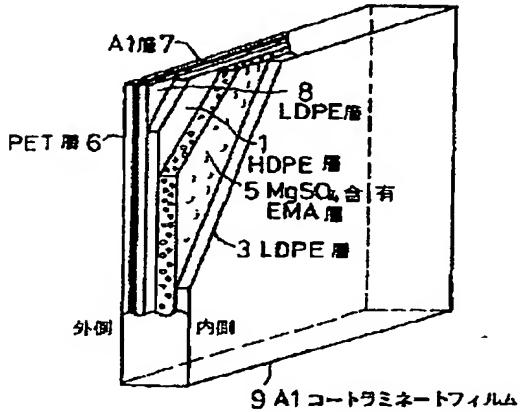
【符号の説明】

1…HDPE 層、2…硫酸マグネシウム含有 LDPE 層、3…LDPE 層、4…三層インフレーションフィルム、5…硫酸マグネシウム含有 EMA 層、6…PET 層、7…A1 層、8…A1 コートラミネートフィルム、9…KOP 層、10…KOP コートラミネートフィルム。

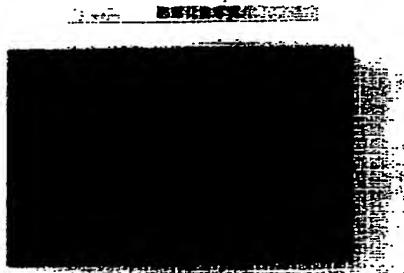
【図 4】



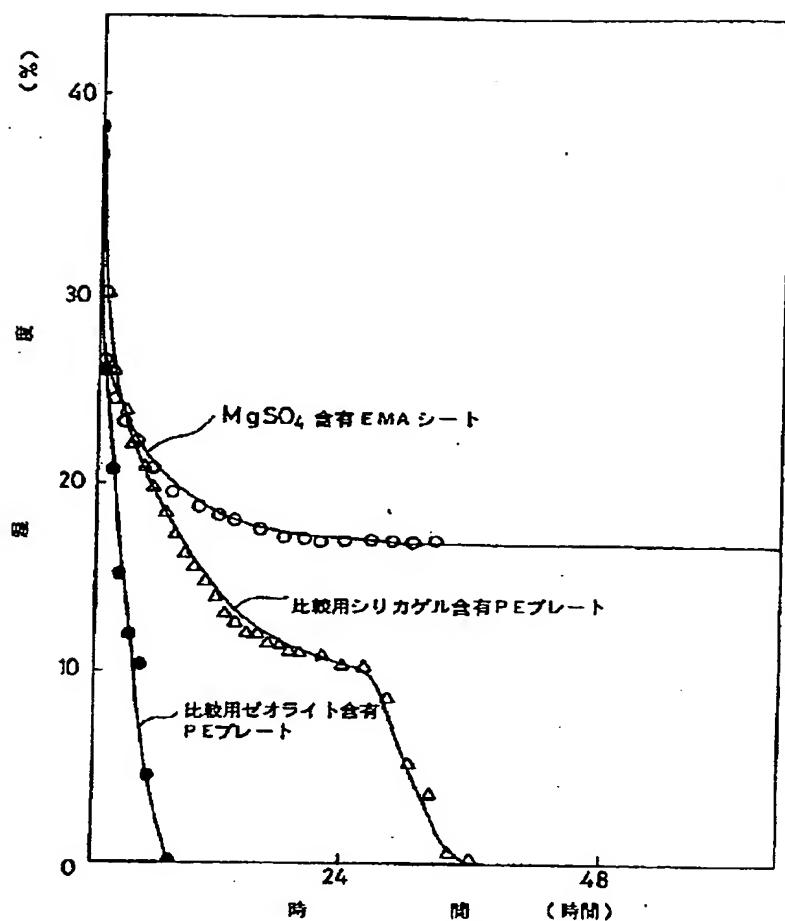
【図 5】



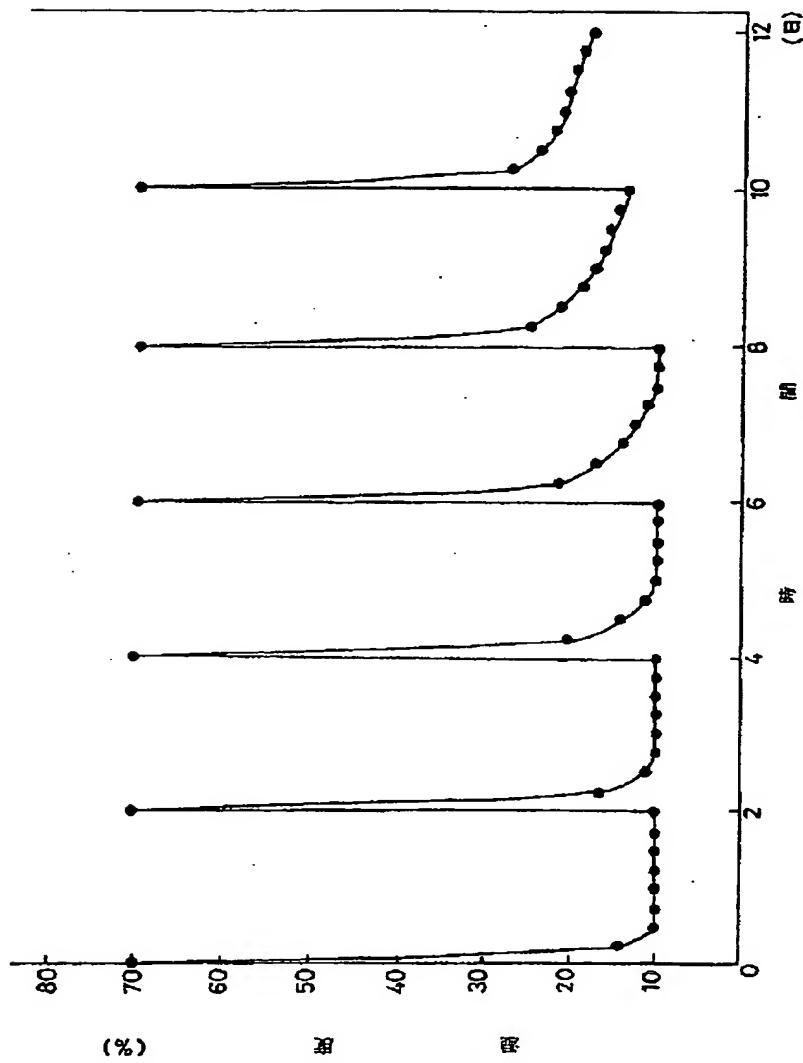
【図 12】



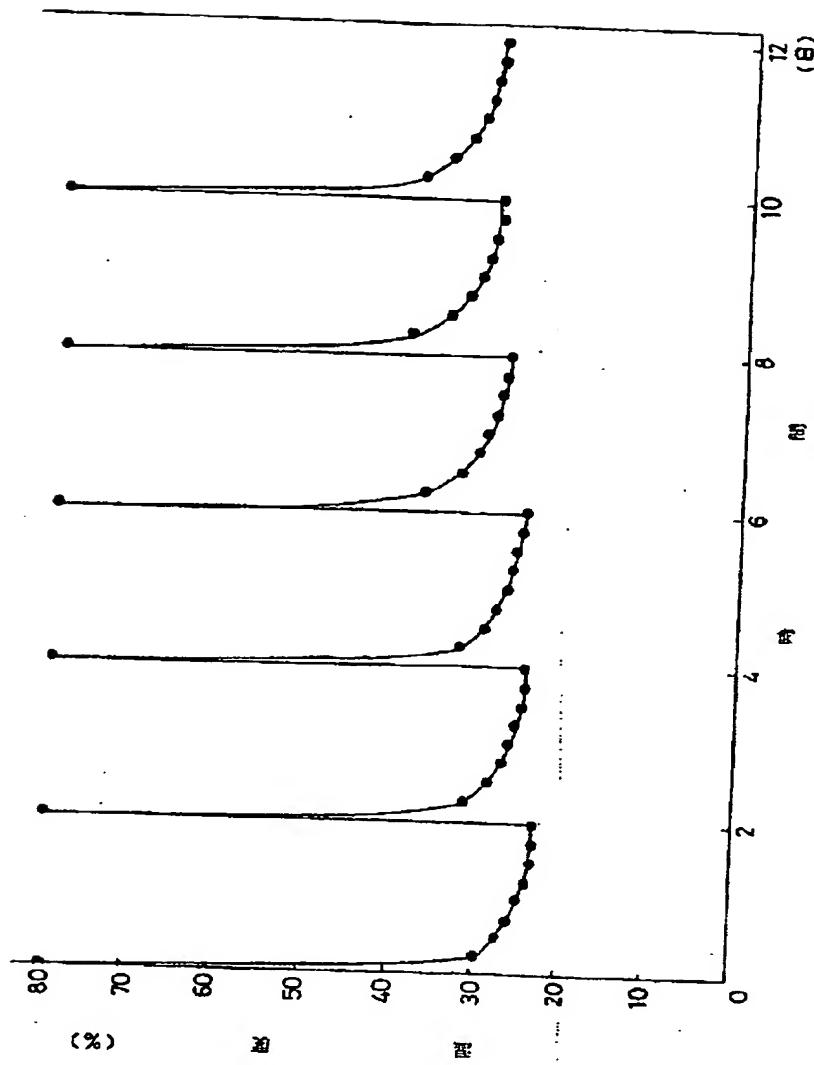
【図1】



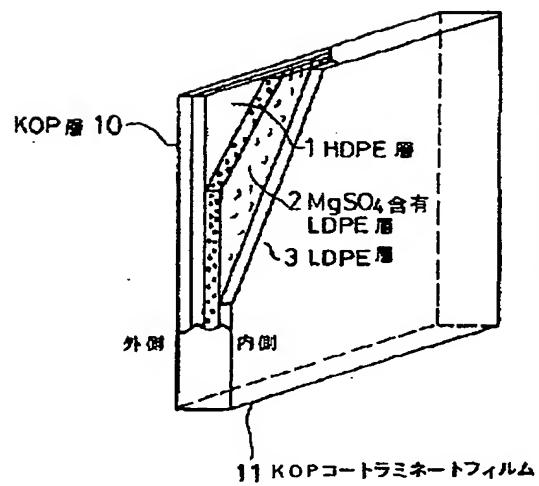
【図2】



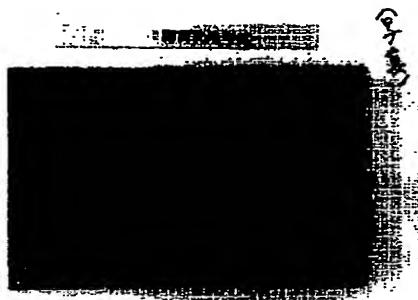
【図3】



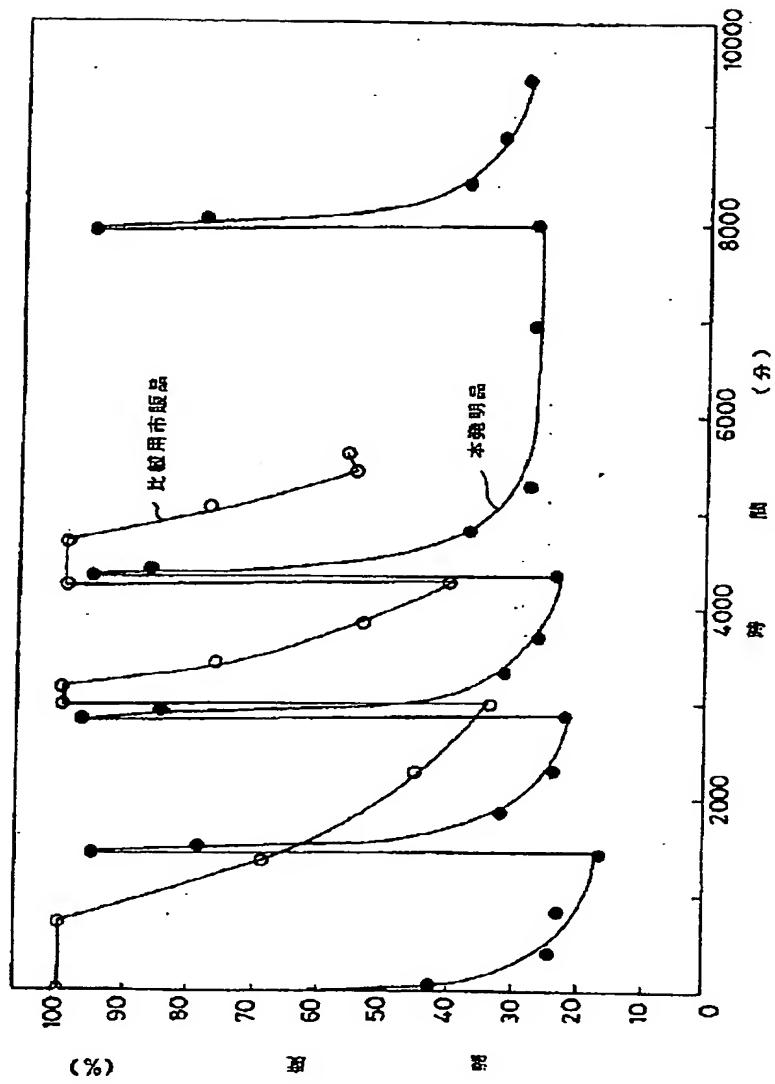
【図6】



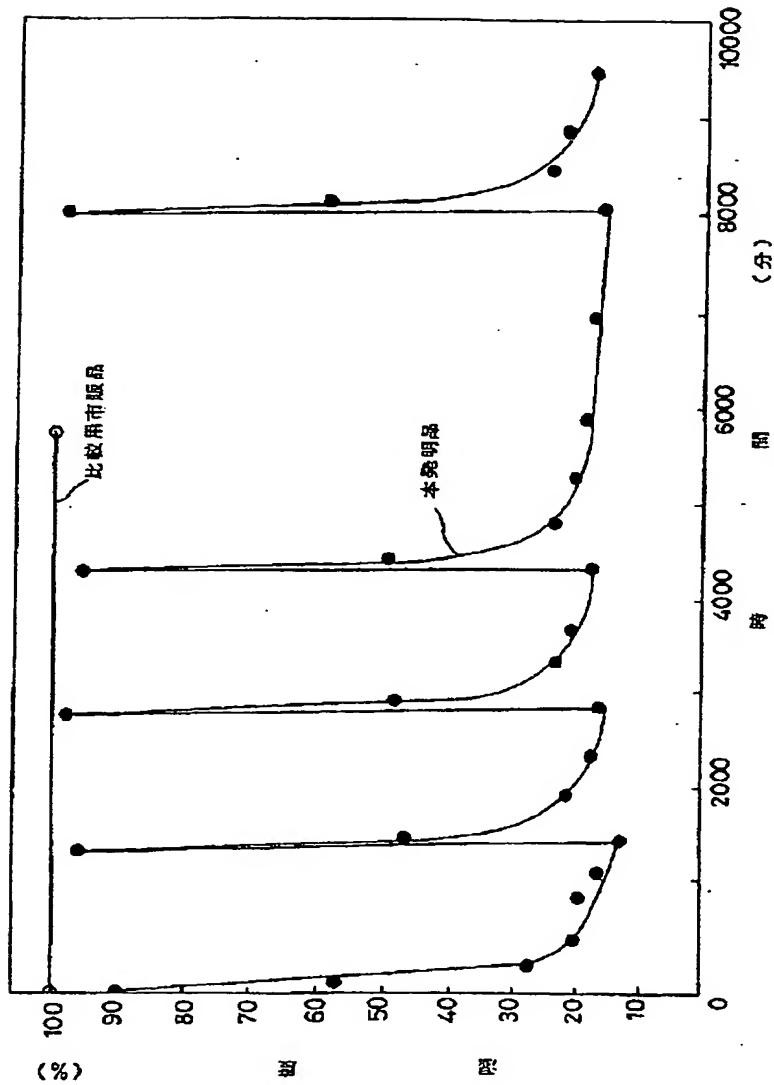
【図13】



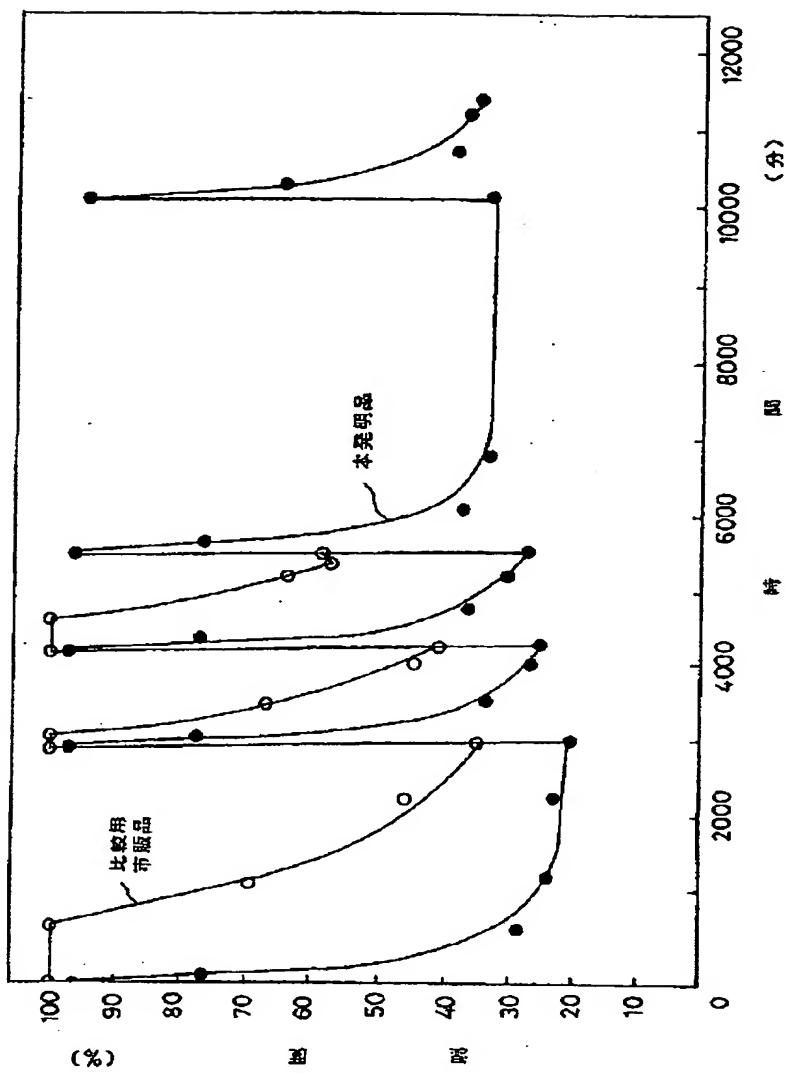
【図7】



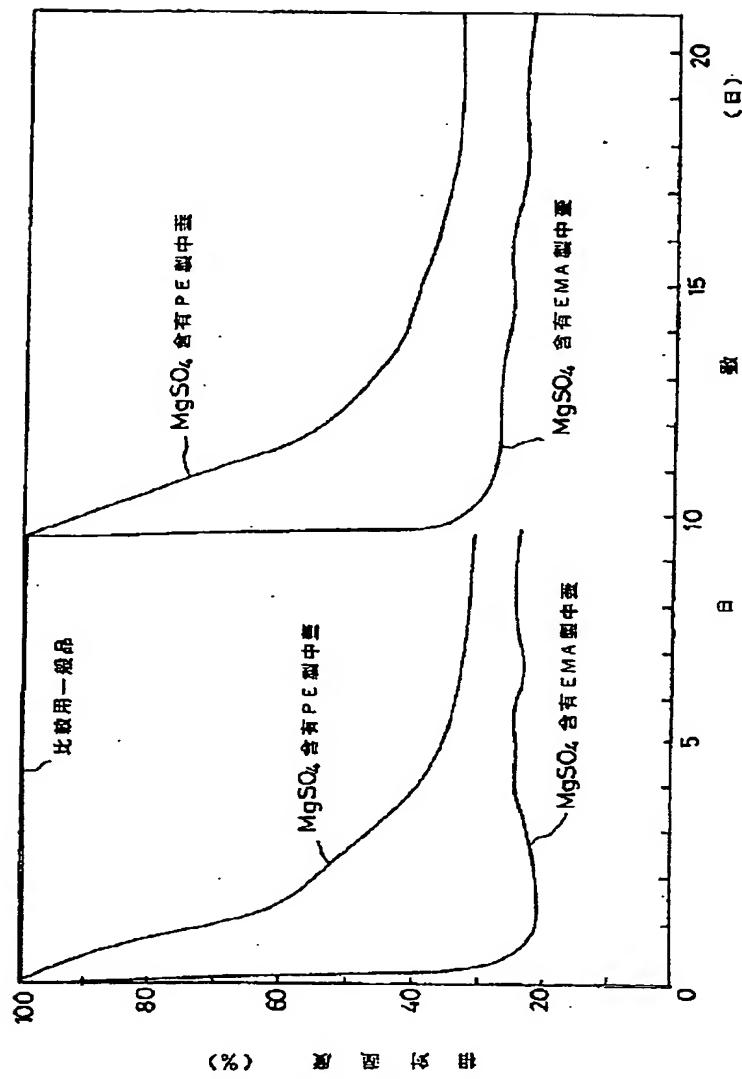
【図8】



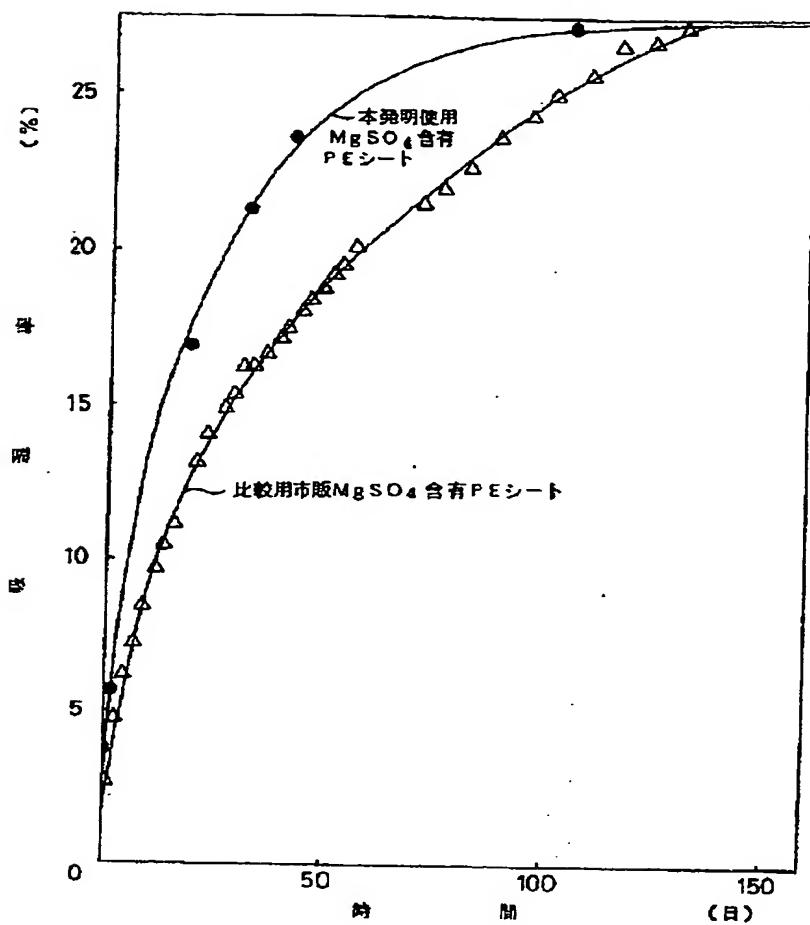
[図9]



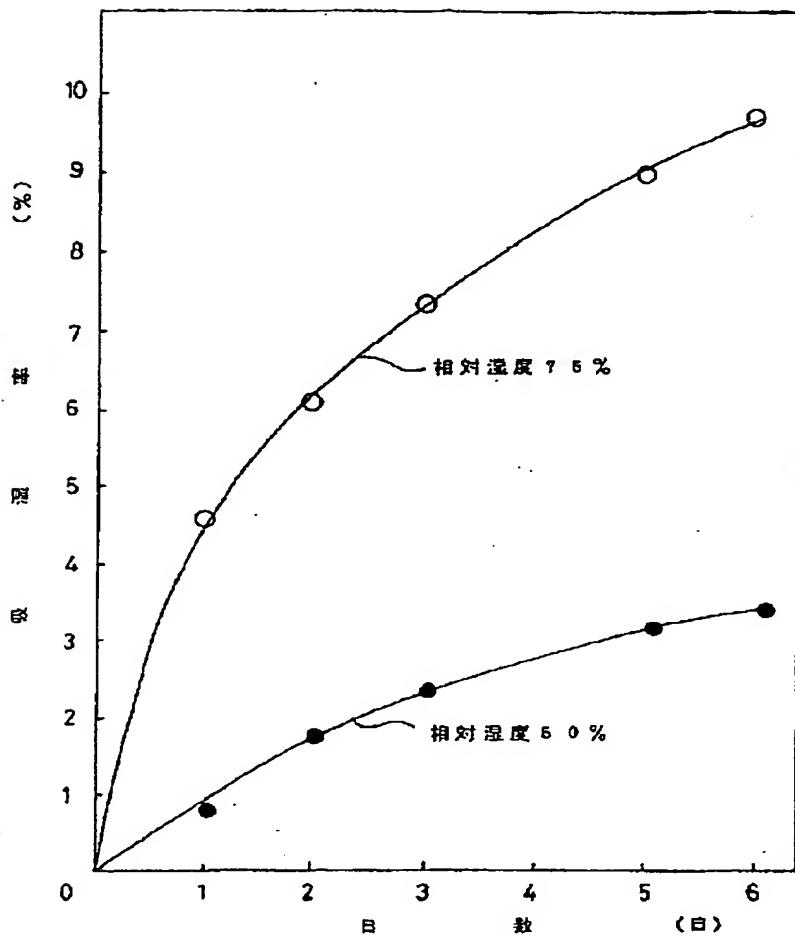
【図10】



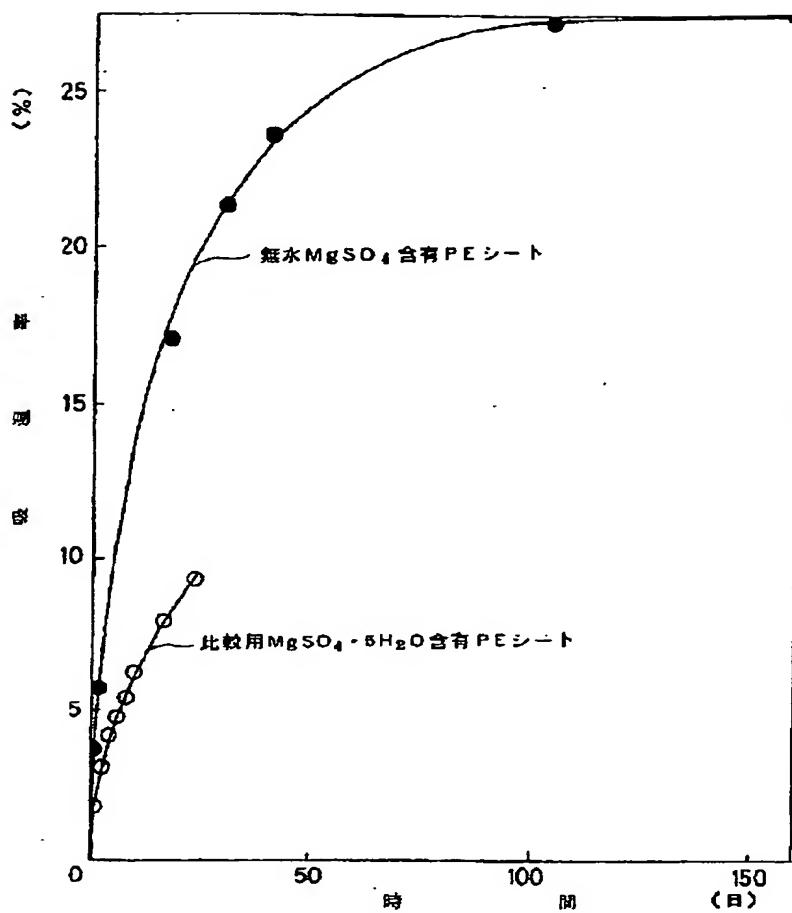
【図11】



【図14】



[図15]



D7

【添付書類】

4 065

化学大辞典

化学大辞典編集委員会編

(b7)

9

ENCYCLOPAEDIA
CHIMICA

ミムメモヤユヨ
ラリルレロワ



共立出版株式会社

又リコイルとによ
云子外輪船部に起こ
りし、回転開始後
支持部分（スポー
タ）は氣と回転碰撞
する。多くの場合
由は毎分数回転か
後にする。
(吉野正三)

ing 細Plannen] 医鉱物を選別し鑑
るを旨て砂状に
水を加えて振り
良まる。これによ
るを知ることがで
(医鉱物之助)

结晶 [英]curved
call, Wendekri-
用いられる結晶。
色化(モノクロメ
ト)得るために結晶片
目に用いることが
弯曲結晶といふ。
(ショウが最もよ
く用いられる)

応 [英Wanklyn
aktion] 一シ

支那 [英Wangeroobe] ナルココチ() 0.01g を
1ガシショ糖液 1
加熱すると、緑
色。カウキン
数分後には汚色
(加熱分解)

う——の——球
ulb 細 Van der
り一種で特に外部
量と取扱に便利な
カリ球 (日本製)

ee extract 酸
モ科 *Eucalyptus*
の樹皮および材
アの南西部に産す
-21(樹皮), 8~13
分, オートクレ
ス成分: タンニン
0, 不溶解物 1.5
キス(粉末状)はタ
ロガロールタング
ールを含む、用途
(以下未詳)

化 学 大 辞 典 9

缩 剧 版

© 1964

1962年7月31日 初版第1刷発行
1964年3月15日 締刷版第1刷発行
1997年9月20日 締刷版第36刷発行

社夫章員會集光幹式株株本公司立出版條本本杉南化學大辭典編委會

東京都文京区小日向4丁目6番19号
電話 東京(3947)2511(代表)
郵便番号 00110-2-57035番 郵便番号 112

本文用紙 本州製紙株式会社
表紙クロス 東洋クロス株式会社

社社社所場器
會會會工新
式式式版工新
株株株本田
刷刷刷製
印印印製
本本本印森
日日石條二
新新武大中第
平版印刷
色印
本文原
屏製
製

PRINTED IN JAPAN 1994.1.14. 1994.1.14. 1994.1.14.

社團法人
自然科學書協會
全國

ISBN 4-320-04023-6

BEST AVAILABLE COPY

上で乾燥すると無
溶液を水浴上で蒸
は八水塩, 0°では
をよく放置すれば
無水塩: 淡緑色,
0g/100mL; 80°,
も系, 八水塩: 緑
82. 水に可溶: 無
に変わる(450°),
わる。(森田村治)

・ジウム硫酸
odymium sulfate
at] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
成分硫酸塩の混合
うれる。性質 &
安定, 170°で結晶
(森田村治)

リウム硫酸——
sulfate 無 Kali-
 $\text{SO}_4 \cdot \text{Pr}_3(\text{SO}_4)_2$ =
の混合水溶液から
 $d^{\circ} 3.275$. 水に
(森田村治)

—— [無 brucine
 $(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_4)_2\text{SO}_4$]
れている。無色針
一に易溶: エタ
: ベンゼンに不溶.
イ光を発する。用
ズ(II) または鉄
とじて用いられ
トウ赤色を呈する。
(赤井 信)

硫酸—— [無 pi-
-sulfat] [I] $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_2$.
水塩を 0.1M 硫酸
和させて 18 時間
するが, この状況
ことによって溶解
える(約 50 vol%)
のちに紫赤色に変
い乾燥させると,
性質: スミレ色
得られる無水塩は
水に易溶: エタ

N) [無 plutonium
 $(\text{N})\text{-sulfat}$]
塩が知られてい
んだプルトニウム
得る。性質: 無水
ある。明るいピン

クの固体。うすい無機酸に可溶。

[3] オキシ硫酸プルトニウム, 基性硫酸
プルトニウム [無 $\text{plutonium oxyulfate, basic}$
 plutonium sulfate 無 $\text{Plutoniumoxysulfat}$]
 $\text{Pu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. 八水塩(?) 製法 0.4M 硫酸
ナトリウム, 0.07M 硫酸, エタノール 23 vol
%の硫酸プルトニウム(IV)溶液から沈殿として
得られる。沈殿は 33% メタノールで 3 回, 無
水メタノールで 1 回洗い, 空気中で乾燥する。
性質: 灰褐色の固体。8M 硝酸には易溶。希硝
酸になると溶解速度がおそくなる。(馬淵久夫)

リュウサンベリリウム 硫酸—— [無 beryl-
-lum sulfate 無 Berylliumsulfat] BeSO_4
 $= 105.08$. 無水塩と四水塩が確認されている。
製法 1) 酸化ベリリウムまたは水酸化ベリリ
ウムを希硫酸に溶かした溶液を濃縮すると四水
塩が得られる。2) 無水塩は四水塩を 200°以上
で脱水するか, または水酸化ベリリウムを濃硫酸
に溶かし過剰の酸を蒸発させると得られる。性質
無水塩: 白色の固体, $d 2.443$, 550°以上
で分解し酸化ベリリウムを生ずる。四水塩: 淡
色, 正方晶系の結晶, $d^{\circ} 1.713$, $n 1.4720$,
水に易溶, 溶解度 水 30°, 105.5g/100g: エ
タノール, アセトンに不溶。-16°以下で五水
塩が, 100°付近で二水塩が存在するという報
告もある。硫酸ベリリウムの水溶液は加水分解
のため強い酸性を呈し, 更に多くの酸化ベリリ
ウムを溶かす。この溶液を蒸発すると, 一般に
 $\text{BeSO}_4 \cdot z\text{BeO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成をもった種々の塩基
性塩が得られる。これらは溶液中で $[\text{Be}(\text{OBe})_2$
 $(\text{OH})_{4-z}]^+$ イオンを形成していると考えられ
ている。また硫酸ベリリウムの水溶液にアルカリ
硫酸塩を加えるとジスルファトベリリウム残
塩(たとえば $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が得られる。
(吉川筑之助)

リュウサンベリリウム アンモニウム 硫酸
—— [無 $\text{ammonium beryllium sulfate}$ 無
 $\text{Ammoniumberylliumsulfat}$] $(\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2$
→ ジスルファトベリリウム残塩

リュウサンベリリウムカリウム 硫酸——
[無 $\text{potassium beryllium sulfate}$ 無 Kalium-
 berylliumsulfat] $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2$ → ジスル
ファトベリリウム残塩

リュウサンベンゼンジアゾニウム 硫酸——
ベンゼンジアゾニウムスルファート, 硫酸ジア
ゾベンゼン [無 $\text{benzenediazonium sulfate}$,
 $\text{diazobenzene sulfate}$ 無 $\text{Benzoldiazoniumsulfat}$,
 Diazobenzolsulfat , $\text{Phenyldiazoniumsulfat}$]
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S} = 202$. 製法 1) アニリン

 HSO_4^- に過剰の硫酸を加え, 0~
5°で亜硝酸ナトリウムを作
用させる。2) 過剰の硫酸
の存在下で硫酸アニリンの
エタノール溶液に亜硝酸アミルを作用させる。

性質: 無色柱状晶, 水に可溶: エーテルに不
溶。約 100°に熱すると爆発する。水溶液中で
は強く解離している。水と暖めるとフェノール
を生ずる。エタノールと暖めるとベンゼンにな
る。(木山 京)

リュウサンホニウム 硫酸—— [無
phosphonium sulfate 無 Phosphoniumsulfat]
 $(\text{PH}_3)_2\text{SO}_4 = 166.08$. 製法: 硫酸を -20~
-25°に冷却しながらホスフィンを通じて得ら
れるシロップ状の液体から分離する。性質: 白
色結晶, 著しい潮解性を示す。常温で空気にさ
らすと, リンは酸化されてリン酸, 並リン酸,
次亜リン酸となり, 硫酸は還元されて亜硫酸,
イオウと少量の硫化水素などになる。常温で水
に投入すると音を発して溶けて水素化リンを発
生するが, 硫酸は還元されない。(木山 京)

リュウサンホルミウム 硫酸—— [無 hol-
-mium sulfate 無 Holmiumsulfat]
 $\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 = 618.08$. 製法: 酸化ホルミウムの硫酸
溶液を蒸発濃縮すると八水塩が晶出する。性質:
黄色, $d^{\circ} 3.149$. 溶解度 水 20°, 8.181g/100
mL; 40°, 4.52g/100mL
(森田村治)

リュウサンマグネシウム 硫酸—— [無
magnesium sulfate 無 Magnesiumsulfat]
 $\text{MgSO}_4 = 120.39$. 無水塩のほかに一, 二, 四,
五, 六, 七および十二水塩が知られている。普
通硫酸マグネシウムとよぶのは七水塩で, シャ
リ塩またはエブソ塩ともいい。俗に硫マグと
もいう。存在: 天然にはドイツの Staßfurt の
岩塩層の中に一水塩がキーゼル石として存在
し, またカリナイト $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ラン
グバイイン石 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, ブレード石 Na_2
 $\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ファントホッファイト 3Na_2
 $\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, ピクロメル石 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot$
 $6\text{H}_2\text{O}$, ポリヘル石 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot$
 $2\text{H}_2\text{O}$ などの複塩として産出する。製法 1)
工業的には海水またはカリ工業から生成する。
ドイツではカリウム塩採取の際結晶するキーゼ
ル石を热水に溶解し, 溶液を静置冷却して七水
塩を晶出している。2) 酸化マグネシウムま
たはヒドロオキシマグネシウムを硫酸に溶
解したのち, 微量に存在する重金属不純物を除
くためにマグネシウム塩をやや過剰に加え加熱
ロ過する。母液を更に濃縮して空冷すると七水
塩が結晶する。これをロ過, 分離して自然乾燥
する。3) 無水塩は含水塩を赤熱脱水して得ら
れる。性質: 無水塩: 白色の結晶性粉末, d
2.66, 融点 1185°, 融点付近では分解し, 硫酸,
二酸化イオウ, 三酸化イオウを避離して酸化マ
グネシウムを残す。また炭素とともに加熱する
と 750°付近から二酸化イオウ, 一酸化炭素を
放つて酸化マグネシウムを生ずる。溶解度: 水
0°, 26.9g/100g; 100°, 68.3g/100g; メタ
ノール 25°, 0.224g/100g; エタノール 27°,

0.023 g/100 g. 鹿和水溶液から $-3.9 \sim -1.8^\circ$ で
は十二水塩が、 $1.8 \sim 48.1^\circ$ では七水塩(斜方晶系)が、 $48.1 \sim 67.5^\circ$ では六水塩(正方晶系)が、 67.5° 以上では一水塩(单斜晶系)が析出する。

二. 四、五水塩は不安定である。過飽和水溶液に硫酸銅亜鉛の結晶核を入れると正方晶系の六水塩が結晶するが、不安定で放置すると通常の单斜晶系のものに変化する。一水塩: 純粋なキニゼル石は無色单斜晶系の結晶。d 2.57, カタサ 3.8. 溶解度(無水塩) 水 67.5° , $56.6 \text{ g}/100 \text{ g}$; 150° , $23.9 \text{ g}/100 \text{ g}$. 少量の硫酸を加えて $800 \sim 900^\circ$ に熱すると完全な無水塩を生ずる。

七水塩: 一般に硫酸マグ、硫酸、硫酸、シャリ塩、エプソム塩などと称する。無機薬品や医薬品で硫酸マグネシウムとよんでいるものとこれである。無色斜方晶系の四角柱状品。d 1.68, n 1.4554. 無煙空気中で脱解し、 67.5° 以上では結晶水に溶解する。2 個の鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の硫酸塩と同形である。溶解度 水 0° , $72.4 \text{ g}/100 \text{ g}$; 40° , $178 \text{ g}/100 \text{ g}$; エタノールに可溶。用途 紙の充テン剤、銅の増加量剤、耐火綿布の製造、媒染剤、医薬として用いられる。〔6局〕収録の医薬品: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. シャク熱するとき MgSO_4 として 99.5% 以上含有。塩類下剤として内服。用量: 1 回 8 g, 1 日 15 g. 銀ケイ、銀精、麻酔の目的では注射剤として普通 1 回 1 g を用いる。(宮川誠之助)

リュウサンマグネシウムアンモニウム 硫酸 — [英] ammonium magnesium sulfate $\text{NH}_4\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 = 252.53$. 六水塩が知られている。製法 1) 成分塩の過厚溶液を混合すると結晶状粉末として沈殿する。2) 硫酸マグネシウムの希硫酸溶液にアンモニアを通すと結晶が析出する。性質 六水塩: 無色、单斜晶系の結晶。d 3.155 , 100° で 5 分子の結晶水を失い、 132° で無水塩となる。更に高温では融解して分解する。溶解度(無水塩) 水 0° , $9.0 \text{ g}/100 \text{ g}$; 75° , $45.8 \text{ g}/100 \text{ g}$ 。(宮川誠之助)

リュウサンマグネシウムカリウム 硫酸 — [英] potassium magnesium sulfate $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. ピクロルム石 製法 組成塩の等モル水溶液から低温で結晶する。晶出温度範囲 $-5.1 \sim 47.5^\circ$. 性質 無色、单斜晶系の結晶。a : b : c = 0.7413 : 1 : 0.4993, β $104^\circ 48'$, d 2.15, n 1.462. カタサ 2~2.5. 水に可溶。

〔2〕 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. レオナイト 製法 組成塩の等モル水溶液から高温で結晶する。晶出温度範囲 $41 \sim 89^\circ$. 性質 单斜晶系。a : b : c = 1.03815 : 1 : 1.23349, β $84^\circ 50'$. 天然のものは淡黄または赤色。水に可溶。

〔3〕 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$. ラングバイン石 製

法 水の組成塩を融解して得られる。あるいは組成塩の当量水溶液から高温において結晶が析出する。晶出温度範囲 60° 以上。性質 等モル晶系の結晶。融点 927° , d 2.829 , n 1.5329 水に可溶。(宮川誠之助)

ード石. マグネシウムマグネシウム硫酸から 25 カタサ 1.488. カタサ [2] $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ オーストリア成塩の等モル性質 無色、淡黄色。d 2.1.

〔3〕 $3\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ イト. ドイツする。製法で晶出する。3. 水に易溶。

リュウサン — [英] rutile TiO_2 = 83.04. 六水塩が知られている。天然には krugite として Stabfurt 岩塩層から産出する。性質 d 2.801. カタサ 3.5. 冷水で処理すると硫酸マグネシウムが溶出しして $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の固体を残す。热水ではマグネシウムおよびカリウムの硫酸塩が溶出し、硫酸カルシウムの二水塩が固体として残る。(宮川誠之助)

リュウサンマグネシウムセシウム 硫酸 — [英] cesium magnesium sulfate $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 = 482.27$. 六水塩が最も普通に知られている。製法 硫酸セシウムと硫酸マグネシウムを含む溶液を蒸発して得られる。性質 六水塩: 無色、单斜晶系。a : b : c = 0.7279 : 1 : 0.4946, β $107^\circ 6'$, d 2.67 , n 1.4857, n_D 1.4858, n_D 1.4916. 壓力 $18.9 \text{ mm}/30^\circ$, $69 \text{ mm}/53.2^\circ$ 。(石井進二郎)

リュウサンマグネシウムタリウム(1) 硫酸 — [英] thallium(1) magnesium sulfate $\text{Th}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 = 625.23$. 製法 硫酸タリウム(1)および過剰の硫酸マグネシウムを含む水溶液から沈殿として結晶するものは六水塩であって、これを五酸化ニリンデシケーター中で乾燥すれば無水塩が得られる。性質 六水塩は硫酸マグネシウムカリウムのそれに対応するのでタリウムシエニットともよばれる。单斜晶系に属する柱状品。格子定数 a 9.22 , b 12.42 , c 6.185 \AA , α $106^\circ 30'$. 沸点としては不安定で、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Th}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の状態図は複雑である。水に溶けては各成分イオンの性質を示す。(森田一夫)

リュウサンマグネシウムナトリウム 硫酸 — [英] sodium magnesium sulfate $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ 組成の異なる 3 種類の複塩が知られ、それぞれ天然に見いだされている。〔1〕 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ブレ

D8

【添付書類】

4  065

新 版
無 機 化 學
上 卷

理学博士

千谷 利三 著

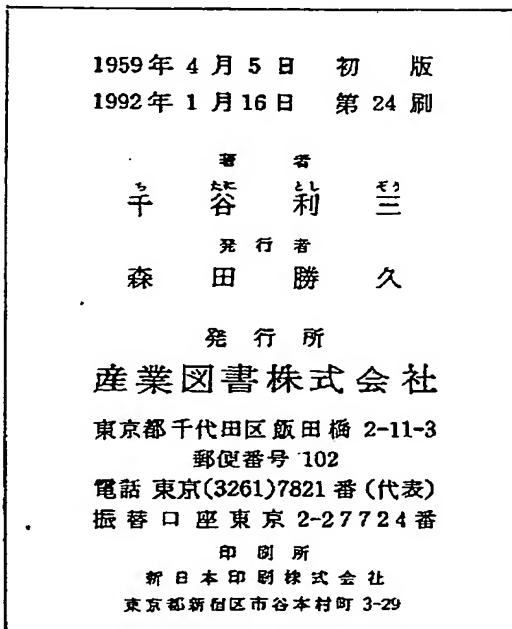
(8)

産業図書

〈著者略歴〉

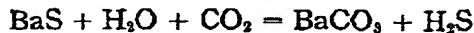
大正 14 年 京都帝国大学理学部化学科卒
昭和 8 年 大阪帝国大学教授
昭和 28 年 京都帝立大学教授
昭和 34 年 東京帝立アイソトープ総合研究所長
昭和 40 年 城西大学教授
大阪大学名誉教授、東京都立大学名誉教授
理学博士

新版 無機化学 (上巻)



© Toshizo Chitanji 1959 定価 4635 円
ISBN 4-7828-2008-9 C 3043 (本体 4500 円)

BEST AVAILABLE COPY



あるいはまた、細粉にした重晶石を、炭酸カリの濃厚な水溶液と、加圧のもとに熱してもよい。



ほかのバリウム塩の製造原料、特殊ガラスの製造および陶磁器用の釉薬の製造などは、このようにして人工的に作られた炭酸バリウムの方が、廉価であって便利であるが、過酸化バリウムの製造原料として必要な、酸化バリウムの製造には、天然産の毒重石の方がまさっているといわれる。

実験室で小規模に炭酸バリウムを作るには、重土水 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の中に、炭酸ガスを吹きこめば、純粋なものが得られる。

毒重石の結晶形は斜方晶系に属し、あられ石および天青石と同形であるが、 811°C 以上では六方晶系のものが安定であり、 982°C 以上では等軸晶系のものが安定となる。

水には溶けがたいが、その程度は炭酸カルシウムおよび炭酸ストロンチウムほどではない。すなわち、同じ温度における溶解度は、これらのものよりもやや大きい (230 ページ表 4-22 参照)。また、その溶解度がアンモニウム塩の存在によってやや増加すること、および炭酸ガスを含んだ水の中には重炭酸塩を作りかなりよく溶けることも、ほかのアルカリ土金属の炭塩酸と似ている。

D. 硫酸塩

アルカリ土金属の硫酸塩は、その水に対する溶解度が、次の表 4-24 に示すように、原子量の増加とともに、急激に減少していることを特徴とする。

表 4-24 アルカリ土金属の硫酸塩の溶解度 (20°) (g/100 g H_2O)

| 硫酸 塩 | BeSO_4 | MgSO_4 | CaSO_4 | SrSO_4 | BaSO_4 |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 溶 解 度 | 易 溶 | 35.5 | 0.202 | 0.0114 | 0.00024 |

硫酸ベリリウム (*Beryllium Sulfate, Berylliumsulfat*) BeSO_4 水溶液からは、四水加物 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が、無色の八面体の結晶として得られる。また、アルカリ金属の硫酸塩とは、 $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のような複塩を作る性質がある。

硫酸マグネシウム (*Magnesium Sulfate, Magnesiumsulfat*) MgSO_4 無

水のものはすこぶる水に溶けやすく、その水溶液の中からは、安定な水加物としては、一水加物 $MgSO_4 \cdot H_2O$ 、六水加物 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 、七水加物 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ および十二水加物 $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ などが得られており。低温になるほど、水分子の含量の多いものが安定である。次の表 4-25 には、これらの水加物が安定に存在する温度範囲と、その属する結晶形とを示す。

表 4-25 硫酸マグネシウムの水加物の存在温度範囲と結晶形

| 水 加 物 | $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ | $MgSO_4 \cdot H_2O$ |
|--------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 存在温度範囲 °C | -3.9°~1.8° | 1.8°~48.3° | 48.3°~68° | >68° |
| 結 晶 系 | - | 斜 方 | 單 斜 | 單 斜 |

この表 4-25 にしるした水加物の中で、一水加物 $MgSO_4 \cdot H_2O$ は、キーゼライト (Kieserite, Kieserit) として、ドイツの Stassfurt の岩塩層の中に多量に存在している。しかし、硫酸マグネシウムは、アルカリ塩、特にアルカリ硫酸塩と複塩を作りやすいものであって、この形としても岩塩層の中に多量に存在している。それで、このような混合物を水で取扱えば、アルカリ塩が先に溶け去って、硫酸マグネシウムが砂状となって残り、それを放置すれば、水加物の生成によって互にくっつき合って、石のようない塊りとなる。

次に表 4-25 の中の七水加物 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ は、瀉利塩 (Bittersalz) として、最も早くから知られたマグネシウム塩の一つであり、古くから下剤として用いられていた。そして、この瀉利塩は、またエプソム塩 (Epsom Salt, Epsomsalz) あるいは Sal angelicum (ギリシャ語でイギリスの塩の意味)ともいわれるが、それは、このものが、イギリスの Nehemias Grew によって、1695年に Epsom の鉱泉から発見されたことによるものである。

このことからわかるように、硫酸マグネシウムは鉱泉の中にもしばしば多量に含まれているものであるが、また海水の中にも含まれ、苦汁の中には塩化マグネシウムとともに濃縮された形で存在している。

瀉利塩は斜方柱に結晶し、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ および $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ などと同形である。そして、瀉利塩 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ の持っている 7 分子の結晶水のうち、6 分子はマグネシウムイオンの周りに配位しているが、1 分子は硫酸イオンと水素結合によって結合し、 $[Mg(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ という構造を持っている (153 ページ参照)。それで、このことに

D9

無機化合物・ 錯体辞典

Dictionary of Inorganic Compounds & Complexes

無機化合物・ 錯体辞典

中原勝儀／著

【添付書類】

3



065

(9)

講談社サイエンティフィク

BEST AVAILABLE COPY

著者紹介

中原 勝鑑

1952年 東京工業大学化学科卒業
現在 立教大学名誉教授

NDC 435 1242p 23cm



無機化合物・諸体辞典

1997年6月10日 第1刷発行

著者 中原勝鑑
 発行者 野間佐和子
 発行所 株式会社 講談社
 〒112-01 東京都文京区音羽2-12-21
 販売部 (03)5395-3624
 製作部 (03)5395-3615
 編集 株式会社 サイエンティフィック
 代表 中島信也
 〒162 東京都新宿区新小川町9-25 日商ビル
 講談社 (03)3235-3701
 印刷所 大日本印刷株式会社・双美印刷株式会社
 製本所 島田製本株式会社

著丁本・乱丁本は、講談社書籍製作部宛にお送り下さい。
 送料小社負担にてお取替えします。なお、この本の内容について
 のお問い合わせは、講談社サイエンティフィック編集部宛にお
 願いいたします。定価は前に表示してあります。

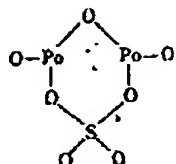
© Masayosi Nakabara, 1997

■ 〈日本複写権センター登記出版物・特別扱い〉本書の複写
 (コピー)には、日本複写権センターの「出版物の複写利用規
 程」で定められた料金が必要です。複写を希望される場合は、日
 本複写センター(03-3401-2382)にご連絡下さい。

Printed in Japan

ISBN4-06-153365-7 (KS)

た構造と考えられている。



硫酸マグネシウム magnesium sulfate $MgSO_4$

120, 37.

無水塩のほかに七水和物が普通に知られているが、その他、一、二、四、五、六および12水和物が知られている。七水和物 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ が最も普通で、エプソム塩、麻利塩、苦味塩などといい、硫酸マグ、硫酸苦土などと俗称する。天然には、一水和物がキーゼル石 (kieselite) として存在する。その他、複塩として、カイナイト (kainite) $KMgCl(SO_4) \cdot 2.75H_2O$ (斜方晶系)、ラングバイン石 (langbeinite) $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (立方晶系)、ファントホッフ石 (vanthoffite) $MgNa_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (单斜晶系)、レオナイト (leontite) $K_2Mg_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ (单斜晶系)、シェーナイト (schannerite) $K_2Mg_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (单斜晶系)、アストラタイト (astrakhanite) $Na_2Mg_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (单斜晶系) カナタイト (canardite) $Mg_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ その他がある。【製法】硫酸マグネシウムあるいは水融硫酸マグネシウムを硫酸に浴かし、冷却すると七水和物が得られる。水和物を加熱脱水して無水塩が得られる。【構造】無水塩の半晶形では斜方晶系、格子定数 $a = 5.812 \text{ \AA}$, $b = 7.893 \text{ \AA}$, $c = 6.506 \text{ \AA}$, $\beta = 2.63 \sim 2.77$ 、四面体型の SO_4 では $S-O = 1.56 \text{ \AA}$, 1.52 \AA , Mg のまわりは八面体型で、 $Mg-O = 2.01 \text{ \AA}$, 2.09 \AA 、高溫型は斜方晶系、格子定数 $a = 8.57 \text{ \AA}$, $b = 6.69 \text{ \AA}$, $c = 4.74 \text{ \AA}$, $\beta = 2.93$ 、 $S-O = 1.46 \text{ \AA}$, $Mg-O = 2.12 \text{ \AA}$ 、一水和物 $MgSO_4 \cdot H_2O$ は单斜晶系、格子定数 $a = 6.88 \text{ \AA}$, $b = 7.61 \text{ \AA}$, $c = 7.63 \text{ \AA}$, $\beta = 117.43^\circ$, $\alpha = 3.571$ 、 SO_4 では $S-O = 1.49 \text{ \AA}$, 1.52 \AA , $Mg-O = 2.07 \text{ \AA} (2 \times)$, $2.09 \text{ \AA} (2 \times)$, $Mg-OH = 2.18 \text{ \AA} (2 \times)$ 、水素結合 $H-O-H = 2.64 \text{ \AA}$ 、四水和物 $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ は单斜晶系、格子定数 $a = 5.922 \text{ \AA}$, $b = 13.604 \text{ \AA}$, $c = 7.905 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 51'$, $d = 2.01$ 、 $4H_2O$ は Mg に配位し、 SO_4 は Mg を捕りかけていて Mg は八面体型6配位で $Mg-O = 2.087 \sim 2.091 \text{ \AA}$, $S-O = 1.476 \sim 1.485 \text{ \AA}$, $Z-O = 2.087 \sim 2.091 \text{ \AA}$, $\angle SO_4 = 108.2^\circ \sim 111.8^\circ$, $O-H \cdots O = 2.733 \sim 2.890 \text{ \AA}$ 。五水和物 $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ は正斜方晶系、格子定数 $a = 6.314 \text{ \AA}$, $b = 10.508 \text{ \AA}$, $c = 6.030 \text{ \AA}$, $\alpha = 81.7^\circ$, $\beta = 109.49^\circ$, $\gamma = 105.5^\circ$, $d = 1.90$ 、 $Ca_2SO_4 \cdot 5H_2O$ と同じ構造。 $Mg-O = 2.06 \text{ \AA}$, $S-O = 1.47 \text{ \AA}$, $\angle SO_4 = 109.5^\circ$, $O-H \cdots O = 2.72 \sim 3.12 \text{ \AA}$ 。六水和物 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ は斜方晶系、格子定数 $a = 10.110 \text{ \AA}$, $b = 7.212 \text{ \AA}$, $c = 23.4 \text{ \AA}$, $\beta = 98.30^\circ$ 。八面体型6配位の2種類の $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ が存在し、 $Mg-OH = 2.044 \text{ \AA}$, 2.046 \AA , 2.080 \AA 、および $Mg-OH = 2.064 \text{ \AA}$, 2.059 \AA , 2.083 \AA 。 SO_4 は $S-O = 1.480 \text{ \AA}$, 1.475 \AA , 1.478 \AA , 1.452 \AA , $O-H \cdots O = 2.707 \sim 3.068 \text{ \AA}$ 。七水和物 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ は斜方晶系、格子定数 $a = 11.868 \text{ \AA}$, $b = 11.998 \text{ \AA}$, $c = 6.857 \text{ \AA}$, $\beta = 1.676$ 。 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}SO_4$ のような八面体型6配位の $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ が存在し、 $Mg-OH = 2.072 \text{ \AA}$ (平均)、四面体型の SO_4 では $S-O = 1.471 \text{ \AA}$ (平均)、 $O-H = 0.964 \text{ \AA}$, $O-H \cdots O = 2.692 \sim 2.982 \text{ \AA}$, $\angle OMgO = 87.1^\circ \sim 94.2^\circ$, $\angle SO_4 = 108.5^\circ \sim 110.2^\circ$ 。
【性質】無水塩は無色結晶、mp 1185°C、融点(mp)付近

では分解して融化マグネシウムとなる。溶解度 水 26.9 g/100 g (0°C), 68.3 g/100 g (100°C); メタノール 0.224 g/100 g (25°C); エタノール 0.023 g/100 g (27°C)。無水溶液から -3.9~1.8°C では12水和物が、1.8~48.1°C で7水和物が、48.1~67.5°C で6水和物が、67.5°C 以上では一水和物が析出する。一水和物は無色結晶、300~900°C で無水塩となる。七水和物は無色の斜方晶系板状晶あるいは無斜方晶系結晶、67.5°C 以上で融解し、徐々に水を失う。n = 1.4664、エタノールに溶、乾燥空気中では風解する。【用途】医薬品(緩下剤、脱水剤など)、媒染剤、染色、肥料、防火剤、凝固剤など。

硫酸マグネシウムアンモニウム ammonium magnesium sulfate $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

六水和物 $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ がよく知られ、タツトン塩と呼ばれる。【製法】硫酸アンモニウムと硫酸マグネシウムのそれぞれの等モル酸和水溶液をつくり、混合すると六水和物が得られる。【構造】六水和物は单斜晶系、格子定数 $a = 9.383 \text{ \AA}$, $b = 12.669 \text{ \AA}$, $c = 6.230 \text{ \AA}$, $\beta = 107.3^\circ$ 。タツトン塩型化合物の代表的なもので、 $(NH_4)_2[Mg(H_2O)_6]^{2+}(SO_4)_2^{2-}$ のような構造。 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ は八面体型6配位で $Mg-OH = 2.051 \sim 2.083 \text{ \AA}$, SO_4^{2-} は四面体型で、 $S-O = 1.459 \sim 1.481 \text{ \AA}$, NH_4 の H は SO_4^{2-} の O に。また H の H は二つの SO_4^{2-} に水素結合で結合している。【性質】六水和物は無色柱状ないし板状晶、d 1.72、溶解度 水 16.85 g/100 g (0°C), 15.70 g/100 g (15°C), 13.0 g/100 g (100°C), 100°C で一水和物となり、132°C で無水塩となる。さらに高溫では融解して分離する。その他 $Mg_2(NH_4)_2(SO_4)_2$ も知られてい。これは $K_2Mg_2(SO_4)_2$ と同じ構造。

硫酸マグネシウムセシウム caesium magnesium sulfate $Ca_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

硫酸セシウムと硫酸マグネシウムの当量水溶液を蒸発濃縮して六水和物が得られる。六水和物は無色の单斜晶系結晶、タツトン塩型で $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ が存在する。d 2.67。

硫酸マンガン manganese sulfate

【1】硫酸マンガン(II) manganese(II) sulfate

$MnSO_4$ = 151.00

【製法】(1)マンガン(II)の酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩を硫鐵で焼成し溶液から水和物が得られる。すなわち水溶液から -4~9°C では七水和物が、3~27°C で五水和物、27°C 以上では一水和物が得られる。濃水溶液から 95°C でエタノールを加えると四水和物が得られる。また、七水和物の飽和水溶液を 36°C で濃縮するといに水和物が得られる。また五水和物を硫酸アンモニウム中に貯蔵して乾燥すると四水和物が得られる。水和物を熱し、280°C で重畳が一定になるまでにすると無水塩となる。(2)工業的には、赤マンガン鉱 $MnCO_3$ を硫酸に溶かすか、赤マンガン鉱 MnO_2 を硫酸とアンモニア、硫酸などの還元剤を加えて加熱溶解した溶液から結晶させる。七水和物が普通。(3)二酸化マンガンと硫酸を酸化剤として用いる有機合成反応、たとえば(1)ナフチノンの製造における脱液からも回収される。【構造】無水塩は斜方晶系、格子定数 $a = 5.264 \text{ \AA}$, $b = 8.040 \text{ \AA}$, $c = 0.846 \text{ \AA}$, Mn は SO_4 が捕りかけて三次元的に連なった八面体型の MnO_4 。 $Mn-O = 2.11 \text{ \AA}$, 2.25 \AA , $S-O = 1.47 \text{ \AA}$, $\angle SO_4 = 108^\circ \sim 114^\circ$, $\angle OMnO = 78^\circ \sim 92^\circ$ 。一水和物は單

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-96092

(24) (44)公告日 平成7年(1995)10月18日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| B 01 D 53/28 | | | | |
| | 53/26 | 101 A | | |
| B 01 J 20/26 | | A | | |
| | | Z | | |
| B 32 B 5/18 | | | | |

請求項の数4(全9頁) 最終頁に続く

| | |
|-------------|-----------------|
| (21)出願番号 | 特願平1-259429 |
| (22)出願日 | 平成1年(1989)10月3日 |
| (65)公開番号 | 特開平3-109917 |
| (43)公開日 | 平成3年(1991)5月9日 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平1-130431 |
| (32)優先日 | 平1(1989)5月23日 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) |

| | |
|---------|---|
| (71)出願人 | 99999999 富田製薬株式会社 徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山85番地1 |
| (71)出願人 | 99999999 佐々木化学薬品株式会社 京都府京都市山科区勧修寺西北出町10番地 の1 |
| (72)発明者 | 向井 久雄 徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山83-10 |
| (72)発明者 | 繁田 勝巳 滋賀県大津市比叡平2丁目21-16 |
| (72)発明者 | 齊田 好男 徳島県鳴門市北灘町粟田字山田6-4 |
| (74)代理人 | 弁理士 三枝 英二 (外2名) |

審査官 石井 良夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乾燥剤成型品

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂100重量部に対し、式MgSO₄·nH₂O (但し0≤n≤3)で表される硫酸マグネシウムを5~400重量部、加熱混練してなる乾燥剤成型品。

【請求項2】成型品が発泡体である請求項①に記載の乾燥剤成型品。

【請求項3】積層材の少なくとも一種を積層した請求項①又は②に記載の乾燥剤成型品。

【請求項4】形状がフィルム状、シート状、プレート状、袋状、ペッレット状もしくは容器状である請求項①乃至③のいずれかに記載の乾燥剤成型品。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、乾燥剤成型品に関する。

尚、本明細書において、容器状とは、容器そのもののみ

2

らず、容器の蓋、及び容器とその蓋との組合せをも意味する。

従来の技術

従来、食品、医薬品、電子部品、精密機械等のあらゆる分野において吸湿に起因する酸化等による商品等の品質劣化を防ぐ目的で、シリカゲル、塩化カルシウム、生石灰、ゼオライト等の乾燥剤が用いられている。これらの乾燥剤は、上記用途において粒状あるいは粉末の形態で紙、不織布等により包装されるか、もしくは、容器等に封入された状態で、商品と共に包材へ投入されて用いられている。その為に、乾燥剤が本来有する優れた吸湿効果及び吸湿速度が低下したり、乾燥剤の包装材破損による商品への乾燥剤の付着、混入などの問題がしばしば発生する。

また、塩化カルシウム等の潮解性乾燥剤の使用に際して

は、吸湿液化現象による弊害なども問題とされている。特開昭61-227818号公報は、微多孔性熱可塑性樹脂シートを乾燥剤の包装材料として用いることにより、吸湿液化現象による液体漏洩防止を提案している。また、不織布と複合乾燥剤とをサンドイッチ状に包含加工して乾燥剤とする方法も実施されているが、これらはいずれもコストアップ等の欠点がある。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記問題点を解消若しくは著しく軽減すべく鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂にある特定の乾燥剤を混練することにより、高い吸湿力及び保水力を有し、しかも飛散性、吸湿性、潮解性による液体漏洩等の欠点を生じない乾燥剤成形品が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち本発明は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (但し $0 \leq n \leq 3$) で表される硫酸マグネシウムを5~400重量部、加熱混練してなる乾燥剤成形品に係るものである。

本発明の最大の特徴は、熱可塑性樹脂を乾燥剤と共に混練して用いることにより、それにより得られる乾燥剤成形品は、フィルム状、シート状、プレート状、更には袋状、ペッレット状、容器状等用途に応じ任意の形状に容易に加工成型することができる。こうして得られる成形品は、それ自体乾燥剤であり、しかも包材となり得るものである。

本発明における熱可塑性樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用できるが、例えばポリエチレン (PE) 、ポリプロピレン (PP) 、ポリカーボネート、ポリアミド (PA) 、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EV-A) 、エチレン-メタクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 等が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。また、熱可塑性樹脂とともに用いる乾燥剤としては、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (但し $0 \leq n \leq 3$) で表される硫酸マグネシウムを用いる。硫酸マグネシウムは、特に前記樹脂に対して卓越した分散性を有する点で好ましい。また上記乾燥剤 (硫酸マグネシウム) は、使用に際して平均粒子径 $50 \mu m$ 以下程度の粉末とするのが望ましい。必要ならば、異なった粒子径のものを混合して用いてもよい。

本発明において混練する原料の割合は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、乾燥剤硫酸マグネシウム5~400重量部程度の範囲であり、用途に応じ適宜選択される。乾燥剤の割合が上記範囲の場合には、乾燥剤の樹脂中の分散性がよく、高い吸湿性及び保水性を有し、しかも成型適性に優れたものとなり、本発明の目的とする乾燥剤成形品を得ることができる。

本発明の乾燥剤成形品は、上記熱可塑性樹脂及び乾燥剤のほかに、発泡剤を原料として加えることもできる。発泡剤としては、特に限定されず公知のものを広く使用す

ることができ、例えばアゾイソブチルニトリル、アゾジカルボンアミド、4,4'-(オキシベンゼンスルホニルヒドラジド等が挙げられ、その使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.2~10重量部程度とするのが好ましい。発泡剤の添加により発泡体として得られる乾燥剤成形品は、軽量で、発泡体内部にまで吸湿効果が及ぶために更に高い吸湿力をもたらすのである。

また、このほか添加剤として公知の可塑剤、安定剤、滑剤、着色剤等を必要に応じ、本発明の目的を阻害しない程度に適宜加えてもかまわない。

本発明の乾燥剤成形品の製造方法としては、特に制限はなく、通常次のような方法で製造することができる。前記熱可塑性樹脂、乾燥剤及びその他の添加剤をミキシングロール等の混練機、成型機、混練成型機を用い約100~350°Cのものと約5~40分間混練し、成型すればよい。また、本発明は、上記のようにして得られる乾燥剤成形品には、積層材の少なくとも一種を積層して得られる乾燥剤成形品をも包含する。

上記積層材としては、本発明成形品の原料である前記した熱可塑性樹脂等の樹脂類、紙類、繊維類、金属類、各種塗料、各種接着剤の他、組成の異なる本発明乾燥剤成形品等が使用できる。積層材の種類、量(厚み)及び積層数は、本発明の目的を達する限り限定されず広範に使用することができ、用途(要求)に応じ適宜選択される。

上記積層化の最も一般的な例は、上記積層材でラミネートされたフィルム、シートもしくはプレートである。この積層構成の具体例を次に列記するが、本発明はこれらに限られることはない。

20 LDPE (低密度ポリエチレン) /MDPE (中密度ポリエチレン)

HDPE (高密度ポリエチレン) /LDPE/HDPE

HDPE/アイオイマー

PA/アイオイマー

PP/EVA/PP

PP/EVA/LDPE

PA/接着性PE/LDPE

PA/接着性PE/アイオイマー

PA/接着性PE/EVA

40 PA/接着性PE/HDPE

PA/接着性PE/LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン)

PA/接着性LLDPE/LLDPE

PA/接着性PP/PP

LDPE/PA/EVA

EVA/PVDC/EVA

EVA/PVDC/アイオイマー

LDPE/接着性PE/PA

尚、上記積層例において、「接着性」とは接着剤による積層を意味する。また、乾燥剤はいずれの層に含有されてもよいが、積層化の主たる目的が吸湿性包材の製

造にあることから外層に含有させる必要はない。更にアルミニウム箔等を貼り合せて、外部からの水分、光等をほぼ完全に遮断することもできる。積層は、押出しラミネーション法、共押出しラミネーション法、多層射出成型法、接着法等により容易に行うことができ、結果として得られる積層体は、更に袋状又は容器状に容易に加工することができる。このように包材として、外層に防水性の材質を、必要ならば内層に水分浸透性の保護材を積層された本発明乾燥剤成型品は、吸湿効果、その寿命、耐久性、遮光性、帯電防止性、安全性、安定性等が向上し、品質劣化防止の効果により一層優れ、しかも、あらゆる使用環境に対応し得るより機能的なものである。このようにしてなる本発明乾燥剤成型品は、押出成型、共押出成型、射出成型、中空成型、押出コーティング成型、架橋発泡成型等により、フィルム状、シート状、プレート状、袋状、ペレット状、容器状等の形状に加工成型されたものである。

発明の効果

本発明の乾燥剤成型品は以下の特性を有するものである。

- 1) 高い吸湿力、保水力を有し、しかも腐食性、飛散性、吸湿液化現象による液体漏洩もしくは水滴の発生などを生じないために乾燥剤としての使用上の安全性、安定性に優れている。依って、商品の酸化等による品質劣化を効果的に防止する。
- 2) 使用時に、従来の乾燥剤のように包装する必要がなく、また袋状、容器状などの包材として成型されたものは、包材自体が乾燥剤として働き、極めて合理的なものである。
- 3) 吸湿効果が長時間持続する。
- 4) 製造及び加工が容易で、優れた工業生産性を有する。
- 5) 紫外線吸収に優れている（第1図参照）。
- 6) 遮光性、帯電防止性を具備する。

以上のような特性を有する本発明乾燥剤成型品は、食品、医薬品、化粧品、嗜好品、精密機械、機械部品等幅広い分野での品質保護のための乾燥剤或いは吸湿性包材として使用できる画期的なものである。

実施例

以下実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例1

ポリエチレン（密度0.92g/cm³）100重量部、平均粒子径約30μmの無水硫酸マグネシウム190重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を混合し、実験用ミキシングロールにて130°Cで15分間加熱混練して厚さ2mmのシートとし、打抜きカッターにて径10mmのペレットを作製した。そして、これを試料とし吸水試験を行った。その結果、吸水率が湿度90%では65%と高く、湿度50%では33%、湿度20%では3%と低くなり、湿度と吸水率がほぼ

比例関係にあることから調湿コントロール性にも優れていることがわかり、この方面への応用も可能である。

実施例2

エチレン-酢酸ビニル共重合体（平均分子量31000）100重量部、平均粒子径10μmの無水硫酸マグネシウム50重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を用い、以下実施例1と同様にシートを試作後、プレスロールを用いポリエチレン（平均分子量28000）とアルミニウム箔でラミネートし、厚さ0.1mmのシートとし、ヒートシール加工して包装用袋を作製した。これを試料とし吸水試験を行った。

また、この袋にネギ、プロッコリー等の野菜を炭酸ガスとともに封入し、20°Cで一週間放置したが、袋内部には水滴、発汗等の現象は見られず、鮮度保持、吸湿防止に効果があることが認められた。

実施例3

エチレン-メチルメタクリレート（平均分子量35000）100重量部、平均粒子径約6μmの硫酸マグネシウム3水塩・10重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を用い、以下実施例1と同様にペレットを作製後、押出機にて厚さ0.1mmのフィルムを作製し、これを試料として吸水試験を行った。

また、このフィルムに250~500nmの波長の光を照射し、透過率を求めた結果を第1図に示す。尚、図中（A）はプランク、（B）は実施例3の試料の透過率曲線を表す。

実施例4

ポリスチレン（平均分子量30000）100重量部、平均粒子径3.5μmの硫酸マグネシウム1水塩（第2図参照）5重量部及び発泡剤としてアゾイソブチルニトリル0.5重量部を用い、以下実施例1と同様に混練した後、射出成型して発泡体を得た。これを試料として吸水試験を行った。

実施例5

ポリ塩化ビニル（ペースト状、平均分子量1650）100重量部、平均粒子径10μmの無水硫酸マグネシウム25重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート80重量部及び安定剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を用い、実施例3と同様にして厚さ0.1mmのフィルムを作製し、これを試料として吸水試験を行った。

比較例1及び2

実施例5における無水硫酸マグネシウムの代わりにシリカゲル（平均粒子径13μm）或いはゼオライト（平均粒子径8μm）25重量部を用いて以下同様にフィルムを作製し、これを試料として吸水試験を行った。

また、実施例5の場合の吸水率との比較を第3図に示す。尚、図中（A）は実施例5、（B）は比較例2、（C）は比較例1の試料を用いたものである。

[吸水試験]

上記実施例1~5、比較例1及び2で作製した試料をそ

7
れぞれ温度25°C、湿度90%、50%、20%の恒温槽中に放置し、1、2、4、6、10、15、20日後の吸水率を測定した。

吸水率は、試験前の試料自重に対する試験後の試料重量の増加量を百分率で計算したものである。

その結果として、湿度90%のものは第1表、湿度50%のものは第2表、湿度20%のものは第3表に示す。

第1表

| 経過日数 | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| 1 | 26.5 | 5.2 | 0.4 | 0.7 | 8.9 | 1.9 | 2.4 |
| 2 | 42.9 | 9.8 | 0.8 | 1.5 | 12.8 | 2.1 | 2.4 |
| 4 | 60.4 | 10.4 | 1.4 | 2.6 | 19.5 | 2.4 | 2.4 |
| 6 | 65.1 | 13.5 | 1.8 | 3.0 | 24.2 | 2.4 | 2.4 |
| 10 | 65.3 | 16.3 | 2.3 | 3.8 | 26.0 | 2.4 | 2.4 |
| 15 | 65.4 | 19.4 | 3.4 | 4.3 | 26.4 | 2.4 | 2.4 |
| 20 | 65.4 | 23.0 | 3.8 | 5.1 | 26.4 | 2.4 | 2.4 |

(吸水率:%)

第2表

| 経過日数 | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| 1 | 14.31 | 2.18 | 0.38 | 0.41 | 4.93 | 0.21 | 1.44 |
| 2 | 21.49 | 3.40 | 0.40 | 0.78 | 7.16 | 0.25 | 1.61 |
| 4 | 30.60 | 5.02 | 0.75 | 1.45 | 12.64 | 0.25 | 1.70 |
| 6 | 33.10 | 6.60 | 0.92 | 1.72 | 13.48 | 0.27 | 1.70 |
| 10 | 33.05 | 9.63 | 1.21 | 2.75 | 14.00 | 0.27 | 1.73 |
| 15 | 33.12 | 9.74 | 1.83 | 2.81 | 14.32 | 0.27 | 1.75 |
| 20 | 33.60 | 9.78 | 2.01 | 2.80 | 14.32 | 0.30 | 1.75 |

(吸水率:%)

第3表

| 経過日数 | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| 1 | 1.62 | 0.34 | — | — | 0.46 | 0.00 | 1.20 |
| 2 | 2.57 | 0.49 | — | — | 0.55 | 0.07 | 1.20 |
| 4 | 2.76 | 0.61 | — | 0.10 | 0.84 | 0.10 | 1.22 |
| 6 | 2.77 | 0.70 | 0.10 | — | 0.95 | 0.10 | 1.21 |
| 10 | 2.84 | 0.75 | 0.14 | 0.19 | 1.03 | 0.11 | 1.21 |

| 経過日数 | 実施例 | | | | | 比較例 | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 |
| 15 | 2.92 | 0.80 | 0.13 | 0.20 | 1.03 | 0.10 | 1.23 |
| 20 | 3.06 | 0.78 | 0.17 | 0.20 | 1.06 | 0.10 | 1.23 |

(吸水率:%)

実施例6

低密度ポリエチレン (LDPE:密度0.92g/cm³、以下同様) 100重量部及び平均粒子径4.59μmの無水硫酸マグネシウム50重量部を混練押出成型機を用いて、130°Cで15分間加熱混練してペレット状の吸湿体を得た。これをインフレーション成型機により外層を高密度ポリエチレン (HDPE:密度0.95g/cm³、以下同様)、内層をLDPEとして共押出3層フィルム (HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μm) を作製した。

この3層フィルム (50×50mm) を試料として温度25°C、湿度75%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第4図中 (A) に示す。

20 また、この3層フィルムをヒートシールにより袋状としたものは、効果的に袋内の水分を吸収し、密封状態では長期間保存可能な吸湿性包材であった。

実施例7

高重合度ポリアミド (ナイロン6、分子量16000) 100重量部及び平均粒子径4.59μmの無水硫酸マグネシウム50重量部を用い、以下実施例6と同様にして3層フィルム (HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μm) を作製して吸水試験を行った。その結果を第4図中 (B) に示す。

30 また、この3層フィルムをヒートシールにより袋状としたものは、効果的に袋内の水分を吸収し、密封状態では長期間保存可能な吸湿性包材であった。

実施例8

実施例6と同様にして得た吸湿体、HDPE及びLDPEを3台の押出機を用いて、それぞれ熱溶融状態として1個の共通ダイに導き接触させて実施例6と同構成の3層フィルムとする。そのとき更に外層のHDPEにアルミニウム箔を貼り合せて、Al7μm/HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μmの4層フィルムを作製した。

この4層フィルム二枚を重ねて四辺をヒートシールして57×88mmの密封体とした。これを温度25°C、湿度90%の条件下に8日間放置して外層からの透湿度を測定した。その結果、透湿度は、0.28g/m²であった。

実施例9

実施例8と同様にして3層フィルムを得る際に、更に外層のHDPEにアルミニウム箔及びポリエチレンテレフタレート (PET) を貼り合せて、PET12μm/Al9μm/HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μmの5層フィルムを作製した。

この5層フィルムをヒートシールにより袋状としたものは、外部の水分を遮断するために密封状態では長期間保存しても内部の湿度を一定に保つことができる良好

な吸湿性包材であった。

実施例10

射出成型機（“DC100-200”日精樹脂工業（株）製）を用いて2層射出成型法により、内層が実施例6と同組成の吸湿体2mm、外層がHDPE2mmとなるように、容量100ccの広口2層容器を作製した。得られた吸湿性容器は、内側が良好な吸湿性を有するものであり、吸湿性保護包材としての効果は大なるものであった。

実施例11

低密度ポリエチレン（LDPE:密度0.92g/cm³、以下同様）100重量部、平均粒子径30μm程度の無水硫酸マグネシウム43重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を混合し、実施例1と同様にして乾燥剤組成物を得た。この組成物を厚さ0.5mmのシートとし、打抜きカッターにて幅50mm×長さ50mmのシート片を作製した。このシート片を試料として温度25℃、湿度75%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第5図中（A）に示す。

比較例3

実施例11における硫酸マグネシウムの代わりに酸化カルシウム（平均粒子径10μm）43重量部を用いて以下同様にシート片を作製し、これを試料として吸水試験を行った。その結果を第5図中（B）に示す。

実施例12

軟質ポリ塩化ビニル（ペースト状、平均分子量1650）10重量部、平均粒子径10μmの無水硫酸マグネシウムの30重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート80重量部及び安定剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を混合し、実施例1と同様にして乾燥剤組成物を得た。この組成物を厚さ0.5mmのシートとし、打抜きカッターにて幅50mm×長さ100mmのシート片を作製した。このシート片を試料として温度25℃、湿度90%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第6図中（A）に示す。

比較例4及び5

実施例12における硫酸マグネシウムの代わりにシリカゲル（平均粒子径13μm:比較例4）或いは合成ゼオライト（平均粒子径8μm:比較例5）30重量部を用いて以下同様にシート片を作製し、これを試料として吸水試験を行

った。実施例12の場合の吸水率との比較を第6図に示す。尚、第6図中（B）は比較例4、（C）は比較例5の試料を用いたものである。

実施例13

低密度ポリエチレン（LDPE:密度0.92g/cm³、以下同様）100重量部、平均粒子径30μm程度の無水硫酸マグネシウム43重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を混合し、実施例1と同様にして乾燥剤組成物を得た後、射出成型し厚さ2.0mm×面積（長さ×幅）69.6cm²のポリエチレンプレートを作製した。このポリエチレンプレートを試料として温度25℃、湿度75%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第7図中（A）に示す。

比較例6及び7

実施例13における硫酸マグネシウムの代わりにシリカゲル（平均粒子径13μm:比較例6）或いは合成ゼオライト（平均粒子径8μm:比較例7）43重量部を用いて以下同様にポリエチレンプレートを作製し、これを試料として吸水試験を行った。実施例13の場合の吸水量（ポリエチレンプレート単位面積当たりの吸水量）との比較を第7図に示す。尚、第7図中（B）は比較例6、（C）は比較例7の試料を用いたものである。

【図面の簡単な説明】

第1図は、実施例3におけるフィルムの光透過率の曲線である。

第2図は、実施例4で用いた硫酸マグネシウムの粒度分布測定結果を表す図である。

第3図は、実施例5、比較例1及び2の吸水試験における経過日数-吸水率曲線図である。

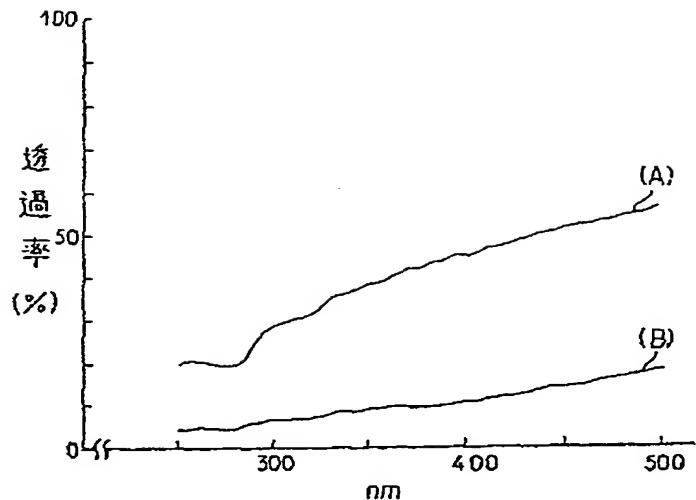
第4図は、実施例6及び7の吸水試験における経過日数-吸水率曲線図である。

第5図、実施例11及び比較例3の吸水試験における経過日数-吸水率曲線図である。

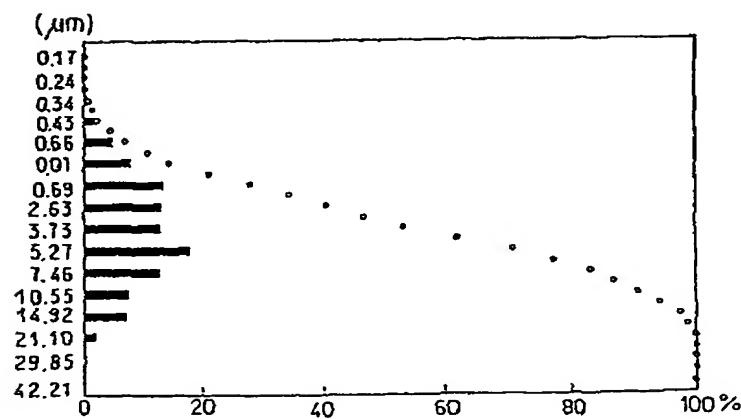
第6図、実施例12、比較例4及び5の吸水試験における経過日数-吸水率曲線図である。

第7図、実施例13、比較例6及び7の吸水試験における経過日数-吸水量曲線図である。

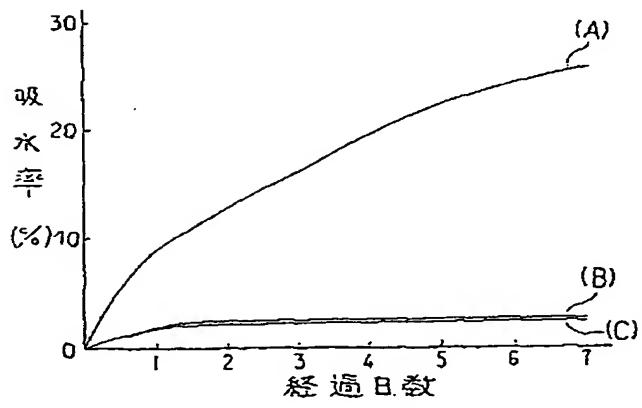
【第1図】



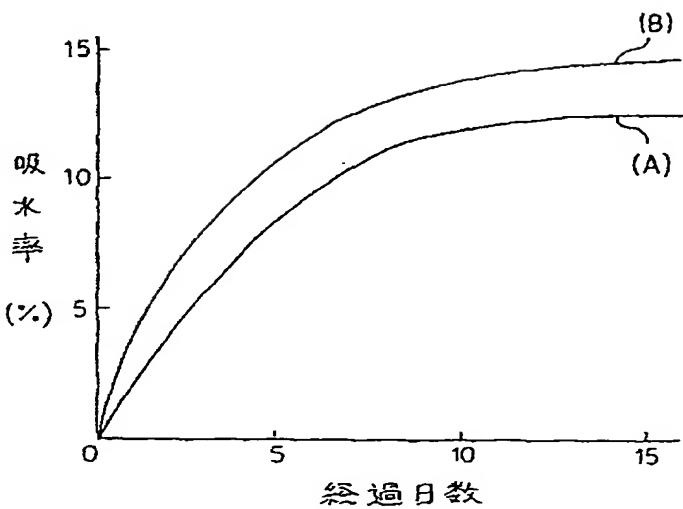
【第2図】



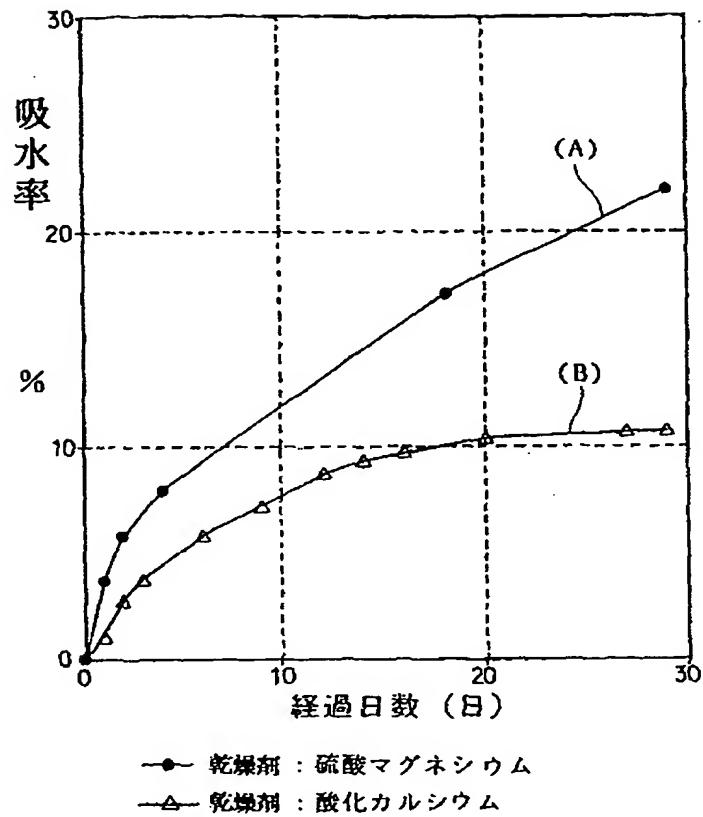
【第3図】



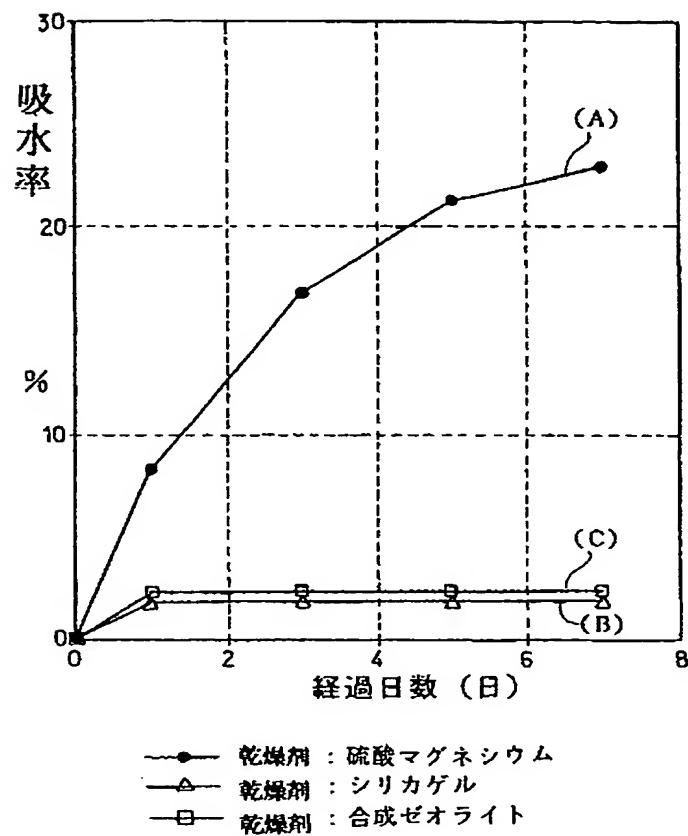
【第4図】



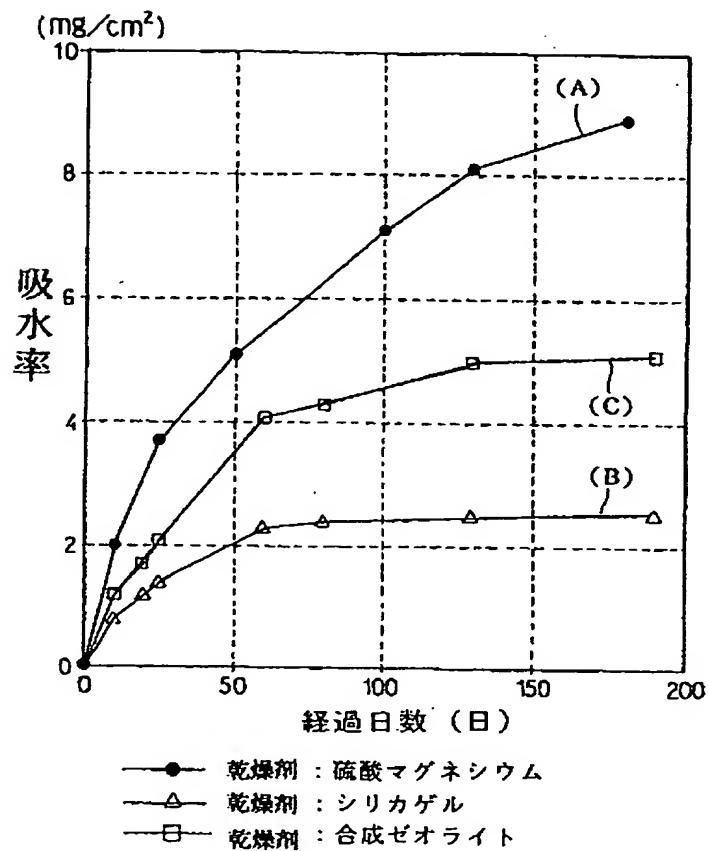
【第5図】



【第6図】



【第7図】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 6 5 D 81/26

識別記号

N

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 磯鳥 英二

滋賀県甲賀郡甲西町北山台4丁目4-16

(56) 参考文献 特開 昭61-68119 (J P, A)
 特開 昭61-120638 (J P, A)
 特開 昭58-163420 (J P, A)
 特開 平3-109916 (J P, A)
 実開 昭52-77956 (J P, U)
 特公 昭46-26569 (J P, B 1)
 特公 昭54-41998 (J P, B 2)